

**SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN
RAPORTTEJA 5 | 2008**

Haitallisten aineiden näytteenotto ja esiintyminen jätevedenpuhdistamoilla

Kirjallisuusselvitys

Henri Haimi ja Jaakko Mannio



Haitallisten aineiden näytteenotto ja esiintyminen jätevedenpuhdistamoilla

Kirjallisuusselvitys

Henri Haimi ja Jaakko Mannio



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 5 | 2008
Suomen ympäristökeskus SYKE
Tutkimusosasto

Taitto: Katariina Kytönen
Kansikuva: Matti Valve

Julkaisu on saatavana vain internetistä:
www.ymparisto.fi/syke/ulkaisut

ISBN 978-952-11-3040-3(PDF)
ISSN 1796-1726

SISÄLLYS

1 Johdanto.....	5
2 Näytteenotto jätevedenpuhdistamoilla	7
2.1 Näytteenottopaikka.....	7
2.2 Kokoomanäytteet vedestä.....	7
2.3 Kokoomanäytteet lietteestä.....	8
2.4 Passiiviset näytteenottimet.....	8
2.5 Rinnakkaisnäytteet	8
2.6 Nollanäyte	9
2.7 Näyteastian käsittely.....	9
3 Dioksiinit, furaanit ja PCBt (PCDD/F, PCB)	10
3.1 Yleistä	10
3.2 Tutkimustuloksia.....	10
3.3 Näytteenotto.....	11
4 Polypromatut difenyylietterit (PBDE).....	13
4.1 Yleistä	13
4.2 Tutkimustuloksia.....	13
4.3 Näytteenotto.....	14
4.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla.....	15
5 Heksabromisyklododekaani (HBCDD).....	16
5.1 Yleistä	16
5.2 Tutkimustuloksia.....	16
5.3 Näytteenotto.....	17
5.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla.....	17
6 Orgaaniset tinayhdisteet (MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT) ...	18
6.1 Yleistä	18
6.2 Tutkimustuloksia.....	18
6.3 Näytteenotto.....	19
7 Perfluoratut alkyylilyhdisteet (PFAS).....	20
7.1 Yleistä.....	20
7.2 Tutkimustuloksia	20
7.3 Näytteenotto	21
7.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla	22
8.1 Yleistä	23
8.2 Tutkimustuloksia.....	23

8 Nonyyli- ja oktyylifenolit (NP, NPE, OP, OPE)	23
8.3 Näytteenotto	24
8.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla	25
9 PAH-yhdisteet	26
9.1 Yleistä	26
9.2 Tutkimustuloksia	26
9.3 Näytteenotto	27
10 Ftalaatit (DEHP, DBP, BBP)	30
10.1 Yleistä	30
10.2 Tutkimustuloksia	30
10.3 Näytteenotto	31
10.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla	32
11 Lyhyt- ja keskipitkäketjuiset klooratut parafiinit (SCCP, MCCP)	34
11.1 Yleistä	34
11.2 Tutkimustuloksia	34
11.3 Näytteenotto	35
11.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla	35
12 Polyklooratut naftaleenit (PCN)	36
12.1 Yleistä	36
12.2 Tutkimustuloksia	36
12.3 Näytteenotto	36
13 Tetrabromibisfenoli A (TBBPA)	37
13.1 Yleistä	37
13.2 Tutkimustuloksia	37
13.3 Näytteenotto	38
13.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla	38
14 Lääke- ja kosmetiikka-aineet (PPCPs)	39
14.1 Yleistä	39
14.2 Tutkimustuloksia	39
14.3 Näytteenotto	42
15 Yhteenveto	45
16 Suosituksia näytteenottoon	48
Lähteet	49
Kuvailulehdet	55

1 Johdanto

Kemikaalien riskinhallinnan tavoitteena on tunnistaa markkinoilla olevista tuhansista kemikaaleista ennakolta sellaiset aineet, jotka voivat aiheuttaa haittaa ympäristössä sekä varmistaa, että niiden käyttö on sellaista, että se ei aiheuta riskejä. Haitallisten aineiden riskinhallinnan ongelmana on puutteelliset tiedot käytössä olevien aineiden ominaisuuksista sekä esiintymisestä ympäristössä. Valmisteilla olevan EU:n kemikaalilainsäädännön uudistamisen (REACH-asetus) tarkoituksena on mm. varmistaa kemikaalien riskinhallintaan tarvittavien perustietojen saatavuus. Lisäksi tarvitaan panostamista mm. haitallisten aineiden esiintymisen ja vaikutusten tutkimukseen Suomen pohjoisissa oloissa.

Toisaalta tietoja kemikaalien päästöistä ympäristöön on olemassa vain hyvin harvoista aineista ja näidenkin osalta vain suurimmista pistemäisistä päästölähteistä, kuten teollisuuslaitoksista, joiden päästöjen kemikaaleista jää yhä suuri osa tunnistamatta. Kunnalliset jätevedenpuhdistamot mittaavat puhdistetusta jätevedestä ja lietteestä lähinnä rehevöitymiseen liittyviä muuttujia sekä lietteen raskasmetallipitoisuuksia. Kunnalliseen viemäriin tulee kuitenkin myös runsaasti erilaisia kemikaaleja esimerkiksi kotitalouksista ja pk-yrityksistä. Jätevedenkäsittelyssä ei saada poistettua kaikkia haitallisia yhdisteitä, joten niitä pääsee purkuvesistöihin ja sedimentteihin puhdistamoilta. Näiden kemikaalien kartoituksella parannettaisiin tietämystä sekä lietteen sisältämistä kemikaaleista, lietteen käyttökelpoisuuden arviointiin että lähtevän jäteveden tarkkailutarpeisiin liittyen. Tällä hetkellä piste- ja hajakuormitusta pystytään parhaimmillaankin arvioimaan useimmille kemikaaleille vain laskennallisesti. Arvioiden tueksi tarvitaan myös tietoja päästöistä sekä ympäristöstä mitattua pitoisuustietoa.

Haitallisia aineita koskevien uusien kansainvälisten sopimusten nojalla tietoa kemikaalien päästöistä ympäristöön tarvitaan erityisesti hitaasti hajoavia orgaanisia yhdisteitä (ns. POP-yhdisteet) koskevan UNECE:n kaukokulkeutumispöytäkirjan ja UNEP:n Tukholman sopimuksen toimeenpanossa. Tällaisten aineiden kohdalla tavoitteena on päästöjen lakkauttaminen tai aineiden poistaminen markkinoilta ja korvaaminen vähemmän haitallisilla aineilla. Vesipuitteidirektiivi velvoittaa tunnistamaan aineet, jotka voivat aiheuttaa pilaantumisen vaaraa ja edellyttää pilaantumista mahdollisesti aiheuttavien aineiden pistepäästöjen ennakkosääntelyä. Lisäksi Euroopan päästö- ja siirtorekisteriä koskeva E-PRTR asetus (166/2006) velvoittaa suurimpia jätevedenpuhdistamoita raportoimaan päästöistä veteen ja ilmaan.

POP-yhdisteet ovat hitaasti ympäristössä hajoavia, biokertyviä orgaanisia haitallisia yhdisteitä. Useat niistä kertyvät ravintoketjussa ja ovat tai niiden epäillään olevan eliöille toksisia, karsinogeenisia tai hormonaalisia häiriöitä aiheuttavia. Useimmat ko. yhdisteistä ovat hydrofobisia, suuren molekyylipainon omaavia ja vaikeasti haihtuvia. Kemiallisten ominaisuuksiensa vuoksi ne kertyvät elävien organismien rasvakudoksiin. POP-yhdisteitä on päässyt ympäristöön pitkän ajanjakson aikana suuresta määrästä erilaisia päästölähteitä. Vaikka sopimuksien avulla on rajoitettu haitallisten yhdisteiden käyttöä, on näitä yhdisteitä edelleen runsaasti käytössä olevissa esineissä,

laitteissa ja rakennuksissa sekä kerääntyneenä ympäristöön. POP-yhdisteet leviävät kemiallisten ominaisuuksiensa vuoksi laajalle ympäristöön myös kaukokulkeuman seurauksena, joten kyse ei ole paikallisesta ongelmasta.

Kansallisen kemikaaliohjelman ohjausryhmän suositusten mukaisesti Suomen ympäristökeskus on vastuussa mm. **selvitettäessä yhdyskuntajäteveden mukana tulevien sekä lietteen sisältämien haitallisten aineiden seurannan tarvetta**. Kemikaalipäästöjä tulisi myös selvittää kartoituksella esimerkiksi kaatopaikkojen suotovesistä. Näiden tulevien kartoitusten taustaselvitykseksi tässä kirjallisuustutkimuksessa on selvitetty tiettyjen POP-yhdisteiden ja eräiden muiden aineryhmien näytteenottoa jätevedenpuhdistamoilla. Raportissa on myös referoitu tutkimustuloksia liittyen näiden yhdisteiden käyttäytymiseen ja eri matriiseihin kertymiseen jätevedenpuhdistamoilla. Yhdisteryhmiä, joiden näytteenottoa jätevedenpuhdistamoilla ja käyttäytymistä biologisessa käsittelyprosessissa tässä tutkimuksessa on selvitetty, ovat dioksiinit ja PCBt, bromatut difenyylietterit, heksabromisyklododekaani, organotinat, perfluoriatut yhdisteet, nonyyli- ja oktyylifenolit, PAH-yhdisteet, ftalaatit, kloorialkaanit, tetrabromibisfenoli A sekä lääke- ja kosmetiikka-aineet. Näistä useimmat ovat EU:n vesipuitteidirektiivin ja/tai OSPAR-komission prioriteettiainelistalla.

2 Näytteenotto jätevedenpuhdistamoilla

2.1

Näytteenottopaikka

Edustavan näytteenottopaikan huolellinen valinta on tärkeää. Virtauksen tulee olla riittävän suuri, jotta vesi sekoittuu kunnolla eikä kiintoaine laskeudu altaan pohjalle. Ennen paikan lopullista valintaa voidaan suorittaa esitutkimus, jossa selvitetään eri potentiaalisten näytteenottopaikkojen eroavaisuuksia. Monissa tapauksissa on tarkoituksenmukaista ottaa näytteet useasta eri kohdasta ja sekoittaa ne keskenään edustavamman näytteen saamiseksi. (ISO 1980)

Raakavesinäytteet otetaan usein välppäyksen tai hiekanpoiston jälkeen, jotta suurimmat kiintoainepartikkelit eivät päätyisi näytteisiin. Automaattisia näytteenottimia käytettäessä voidaan ne asentaa ylävirtaan ja suojata näytteenottoletkun suuaukko seulalla tai pienellä maseraattorilla ennaltaehkäisemään tukoksia. (ISO 1980)

Vesinäytteet tulee ottaa hyvin sekoittuvasta virrasta. Käsitellystä jätevedestä näyte tulee ottaa viimeisen käsittelyvaiheen jälkeen. (Lemière 2005)

2.2

Kokoomanäytteet vedestä

ISO:n standardissa mainitaan kaksi kokoomanäytetyyppiä: aika- ja virtaamapainotteinen kokoomanäyte. Aikapainotteisessa otetaan osanäytteitä vakiotilavuus säännöllisin aikavälein. Se soveltuu käyttöön silloin, kun kiinnostuksen kohteena on jäteveden keskimääräinen laatu. Virtaamapainotteisessa osanäytteen tilavuus riippuu sen hetkisestä virtaamasta. Sitä tulisi käyttää silloin, kun haitallisten aineiden kuorman määrittäminen on näytteenoton päämääränä. Kummassakin kokoomanäytetyypissä osanäytteen tilavuuden suositellaan olevan suurempi kuin 50 ml. (ISO 1992)

Kokoomanäytteen jätevedenpuhdistamon tietystä vesivirrasta voi ottaa usealla eri tavalla. Näitä ovat mm. (1) jatkuva näytteenotto vakiopumppausnopeudella, (2) jatkuva näytteenotto virtaaman vaihteluun suhteutetulla pumppausnopeudella, (3) jaksoittainen näytteenotto vakiotilavuudella, (4) jaksoittainen näytteenotto virtaaman vaihteluun suhteutetulla näytetilavuudella, (5) jaksoittainen näytteenotto vakioaikavälein ja (6) jaksoittainen näytteenotto virtaaman vaihteluun suhteutetulla aikavälillä. (Hildebrandt et al. 2006)

Kokoomanäyte on useissa tutkimuksissa otettu virtaamapainotteisesti ohjelmoidulla automaattisella näytteenottimella (Vogelsang et al. 2006, Katsoyiannis & Samara 2007, Katsoyiannis & Samara 2005, Katsoyiannis & Samara 2004, Katsoyiannis et al. 2006, Marttinen et al. 2003a). Automaattista näytteenotinta on hyödynnetty kokoomanäytteen keräämisessä myös ohjelmoimalla se toimimaan eri aikavälein riippuen virtaaman suuruudesta. Osassa tutkimuksista, joissa on käytetty automaattista näyt-

teenotinta kokoomanäytteen keräämiseen, on vakioilavuus näytettä otettu tasaisin määriäjoin (Rule et al.2006).

Kokoomanäytteen voi kerätä myös manuaalisesti ottamalla tietyn suuruinen osanäyte tietyn väliajoin, esimerkiksi tunnin välein tai neljästi vuorokaudessa, ja sekoittamalla osanäytteet keskenään (North 2004, Marttinen et al. 2003b).

2.3

Kokoomanäytteet lietteestä

Kokoomalietenäytteet voidaan ISO:n standardin mukaan koostaa joko jatkuvatoimisella näytteenottimella tai useista kertianäytteistä. (ISO 1997)

Lietenäytteet voidaan ottaa mm. tiivistysaltaista, mädättämöstä tai kuivauksen jälkeen. Näytteitä voi olla syytä ottaa suuri määrä eri syvyyksistä ja yksikköoperaation vaiheista, jotta mahdollisimman homogeeninen kokoomanäyte saataisiin otettua. (ISO 1980)

Kokoomalietenäytteet tulee koostaa vähintään viidestä keskenään hyvin sekoitetusta osanäytteestä. Osanäytteiden kiinteän lietteen massan on oltava vähintään 0,5 kg. Yli 24 h vanhoja lietenäytteitä ei pidä enää käyttää. Osanäytteiden kokoaminen kokoomanäytteeksi tapahtuu kasaamalla lietteestä keko, joka sekoitetaan vähintään kolmesti siten, että keon alimmat kerrokset laitetaan päällimmäisiksi. (Lemière 2005)

Lietenäytteestä otetaan analyysiin tarvittava määrä jakamalla kasa neljään lohkokoon, joista kaksi vastakkaista yhdistetään ja kaksi muuta laitetaan syrjään. Ko. operaatio toistetaan niin monta kertaa kunnes jäljellä on haluttu määrä lietettä. (ISO 1997)

Lietekakkukokoomanäytteet ovat aina kooltaan liian suuria laboratorioon, joten niiden kokoa on parasta pienentää kentällä. Suotonauhapuristimelta näyte tulee kerätä kokonaisuutena poikkileikkauksena nauhalta tulevasta kuivatusta lietteestä. (ISO 1997)

Lietenäyte voidaan ottaa suotonauhapuristimen tai muun viimeisenä ennen olevan vastaavan yksikköoperaation jälkeen esimerkiksi puulastalla (North 2004).

Lietenäytteet, joista analysoidaan kuiva-ainepitoisuus tai kosteus, tulee säilöä ilmatiiviisiin astioihin. (Lemière 2005)

2.4

Passiiviset näytteenottimet

Joissain tutkimuksissa jätevedenpuhdistamoilla on käytetty myös passiivisia näytteenottimia, mm. puoliläpäiseviä membraaneja (SPMD) (Katsoyiannis & Samara 2007, Stuer-Lauridsen & Birkved 2000, Bergqvist et al. 2006). Nämä simuloivat rasvaliukoisten toksisten yhdisteiden kertymistä eliöihin. Ongelmaksi jätevedenpuhdistamoilla saattaa muodostua liman tai lietteen kerääntyminen passiivisiin näytteenottimiin etenkin käsittelylinjan alkupäässä, vaikka näytteenottimet olisi varustettu esim. suojaritilöin.

2.5

Rinnakkaisnäytteet

Rinnakkaisnäytteiden käyttö on tarpeen analyysi- ja esikäsittelymenetelmien tarkkuuden varmentamiseksi.

ISO:n standardissa suositellaan lietenäytteitä analysoitaessa ottamaan 10 rinnakkaisnäytettä aina 40 yksittäisnäytteen jälkeen (ISO 1997).

Tanskalaisessa PBDE-yhdisteiden tutkimuksessa jaettiin vesi- ja lietenäytteet 10 - 13 näytteen eriin. Jokaisessa erässä analysoitiin yksi nollanäyte ja kaksi laboratorioreferenssimateriaalinäytettä. Lisäksi jokaisesta näytteestä oli rinnakkaisnäytteet. (Christensen et al. 2003)

Rinnakkaisnäytteiden tulee olla kaksi erillistä samaan aikaan samasta paikasta otettua näytettä sen sijaan, että yksi sama homogenisoitu näyte jaettaisiin kahteen osaan. (Kallenborn et al. 2004)

2.6

Nollanäyte

Nollanäytteen (field blank) käyttö on suositeltavaa, jotta voidaan arvioida näytteenoton aiheuttamaan epävarmuutta analyysituloksiin. Se suositellaan valmistettavan deionisoidusta vedestä näytteenottopaikalla. Nollanäytteet käsitellään ja analysoidaan samalla tavalla kuin muutkin vesinäytteet. Nollanäytteiden avulla voidaan testata mahdollista kontaminaatiota näytteenotossa ja -käsittelyssä. (Hildebrandt et al. 2006)

2.7

Näyteastian käsittely

Näytteet suositellaan kerättävän samoihin astioihin, joissa ne viilennetään tai pakastetaan, jotta mahdollisimman vähän analysoitavia yhdisteitä häviäisi näytteestä esim. astian vaihdon yhteydessä (Kallenborn et al. 2004).

Näytteenottotapahtumasta tulee laatia asiakirjat, joista selviää mm. näytteenottoaika ja -paikka. Esimerkkikaavakkeesta löytyy mm. ISO:n standardeista (ISO 1992) ja PFAS-yhdisteiden näytteenottomanuaalista (Kallenborn et al. 2004). Näyteastiat tulee sinetöidä näytteenoton jälkeen.

3 Dioksiinit, furaanit ja PCBt (PCDD/F, PCB)

3.1

Yleistä

Dioksiinit ja furaanit (PCDD/F) ovat toksisia, karsinogeenisia ja ne aiheuttavat vaurioita hermostossa, immuunijärjestelmissä sekä lisääntymisjärjestelmissä. PCDD/F-kongeneereja on 210 ja niitä muodostuu kemiallisissa prosesseissa sekä mädäntymisessä. (Økland et al. 2005)

PCDD/F-yhdisteet muodostuvat sivutuotteina luonnossa sekä ihmisen tekemissä prosesseissa. Kaupallista käyttöä niillä ei ole. (Økland et al. 2005)

Polyklooratut bifenolit (PCB) ovat toksisia meressä eläville eliöille ja karsinogeenisia nisäkkäille. Ne vahingoittavat immuuni-, hermosto- ja lisääntymisjärjestelmiä sekä ovat mahdollisesti karsinogeenisia myös ihmisille. PCB-yhdisteet kuuluvat Tukholman sopimuksessa listattuihin POP-yhdisteisiin. (Økland et al. 2005)

PCB-yhdisteitä on käytetty pääasiassa kondensaattoreissa ja muuntajissa. Muita käyttökohteita ovat olleet mm. saumausmassat ja hydrauliikkaöljyt. PCB-yhdisteiden valmistus, myynti ja maahantuonti on ollut kielletty Suomessa vuodesta 1990 lähtien. PCB-yhdisteiden tärkeitä päästölähteitä ovat mm. jätteiden poltto, käytöstä poistetut vanhat muuntajat ja kondensaattorit, liikenne ja epätäydellinen palaminen polttomoottoreissa. (Koskinen et al. 2005)

3.2

Tutkimustuloksia

Viiden norjalaisen puhdistamon tulevasta ja lähtevästä jätevedestä analysoitiin mm. PCB₇-yhdisteiden pitoisuuksia. Tulevassa jätevedessä näiden yhteenlaskettu konsentraatio vaihteli välillä 0,5 - 4,1 ng/l. Kaikista käsittelyistä vesistä otettujen näytteiden PCB₇-pitoisuudet olivat alle määrittäysrajan. Puhdistamoilla, joissa oli käytössä yhdistetty kemiallinen ja biologinen prosessi, oli PCB₇-reduktio yli 90 %. (Vogelsang et al. 2006)

Brittiläisessä tutkimuksessa analysoitiin 14 puhdistamon lietteiden PCDD/F- ja PCB-pitoisuuksia. C₁-C₈DD/F-konsentraatioiden vaihteluväli oli 8880 - 428000 pg/g k.a. ja mediaani 23300 pg/g k.a. Kolmen tutkitun ei-orto-PCB:n pitoisuudet vaihtelivat välillä 272 - 63000 pg/g k.a. ja niiden mediaani oli 695 pg/g k.a. (Stevens et al. 2001) 46 PCB-kongeneerin pitoisuudet analysoitiin 14 brittiläisen puhdistamon lietteistä. Näistä kuutta kongeneeria ei lietteissä havaittu olevan. PCB-yhdisteiden yhteenlasketun pitoisuuden vaihteluväli oli 110 - 440 µg/kg k.a. Seitsemän EU-säädöksissä olevan PCB-kongeneerin yhteenlaskettu konsentraatio vaihteli välillä 44 - 180 µg/kg k.a., mikä on selvästi pienempi kuin raja-arvo 0,8 mg/kg k.a. (Stevens 2003)

Kahden brasilialaisen ja yhden saksalaisen puhdistamon lietteistä tutkittiin mm. PCDD/F- ja PCB-pitoisuuksia. PCDD/F-konsentraatiot vaihtelivat välillä 1313,0 - 4149,0 pg/g. PCB:n pitoisuuksien vaihteluväli oli 57,6 - 145,0 mg/kg. Bra-

silialaisten puhdistamojen lietteiden PCB-konsentraatiot ylittivät suositusarvon 0,2 mg/kg/kongeneeri (k.a.). (de Souza Pereira & Kuch 2005)

Kiinalaisessa tutkimuksessa, jossa tutkittiin mm. viiden PCB-yhdisteen pitoisuuksia 11 puhdistamon lietteissä. Neljää viidestä PCB-yhdisteestä havaittiin lietteissä. Raskaimpia yhdisteistä, 1,2,4-TCB ja HxCB, todettiin analyyseissä kaikista tutkituista lietenäytteistä. Yhdisteiden yhteenlasketut pitoisuudet vaihtelivat välillä 0,010 - 6,9 mg/kg, valtaosassa näytteistä pitoisuus oli alle 1,0 mg/kg. (Cai et al. 2007)

Yhdyskunta- sekä teollisuusjätevedenpuhdistamoiden lietteistä analysoitiin mm. PCB-pitoisuuksia Kreikassa. Yhdyskuntapuhdistamon seitsemän PCB-kongeneerin yhteenlaskettu pitoisuus oli $1,31 \pm 0,10 \mu\text{g/g}$ k.a. ja teollisuuspuhdistamon pitoisuus $1,63 \pm 0,28 \mu\text{g/g}$ k.a. Molemmat lietteet voitiin analyysien perusteella luokitella vaarattomiksi (non-hazardous), mutta sopimattomiksi maanviljelyssä käytettäväksi PCB-pitoisuuksien ylittäessä eurooppalaisen raja-arvon. (Mantis et al. 2005)

Puolalaisen jätevedenpuhdistamon kahden mädättämön lietteistä analysoitiin mm. PCB-pitoisuuksia. Tutkimuksessa analysoidut pitoisuudet olivat 650 ng/g k.a. ja 370 ng/g k.a. (Faladysz & Strandberg 2004)

Kreikkalaisen yhdyskuntapuhdistamolta eri kohdista prosessia otetuista näytteistä analysoitiin mm. 7 PCB-yhdisteen pitoisuuksia. Puhdistamolle tulevan jäteveden keskimääräinen ΣPCB -pitoisuus oli 1000 ng/l, esiselkeytyksestä lähtevän veden 630 ng/l ja jälkiselkeytyksestä lähtevän veden 250 ng/l. Primaarilietteen keskimääräiseksi ΣPCB -pitoisuudeksi analysoitiin 460 ng/g k.a., aktiivilietteen 620 ng/g k.a. sekä käsitellyn lietteen 550 ng/g k.a., joka on alle EU:n raja-arvon lietteen maanviljelykäytölle. (Katsoyiannis & Samara 2005, Katsoyiannis & Samara 2004)

3.3

Näytteenotto

Britannialaisilta puhdistamoilta otettiin kertonäytteet mädätetystä lietteestä PCDD/F- ja PCB-pitoisuuksien analysoimiseksi. 5 l näyte kerättiin HDPE-säiliöön, säilytettiin 4 ° C:ssa ja sentrifugoitiin. Nestemäinen jae kaadettiin pois ja jäljelle jäänyt kiintoaine laitettiin pakkaseen 0,5 l ilmatiiviissä lasipurkeissa. (Stevens et al. 2003)

Kahdelta brasilialaiselta ja yhdeltä saksalaiselta puhdistamolta kerättiin kertalietenäytteet mm. PCDD/F- ja PCB-pitoisuuksien analysoimiseksi. Toiselta brasilialaiselta puhdistamolta näyte otettiin aktiivilietteestä ja kahdelta muulta puhdistamolta mädätetystä lietteestä. Mädätettyjä lietteitä kerättiin 1 - 2 kg alumiinilaatikoihin ja aktiivilietettä 5 l HDPE-astiaan. Aktiiviliete sentrifugoitiin ja kiintoaine otettiin talteen analyysiä varten. Näytteet mädätetyistä lietteistä sekoitettiin ja jaettiin neljään 500 g osanäytteisiin. Näytteitä kylmäkuivattiin 48 h ja ne säilytettiin 4 ° C:ssa uuttoon asti. (de Souza Pereira & Kuch 2005)

Norjalaisten puhdistamoiden tulevasta ja käsitellystä jätevedestä kerättiin 7 - 10 vrk:n kokoomanäytteet automaattisilla näytteenottimilla mm. PCB₇-yhdisteiden analysoimiseksi 10 l lasiastioihin, jotka pidettiin näytteenoton ajan 4 ° C:ssa. Näytteenotto pyrittiin suorittamaan kuivan sään vallitessa. Näytteet säilöttiin pH-arvoon 2 ja säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa analysointiin asti. (Vogelsang et al. 2006)

Lietenäytteet kiinalaisilta jätevedenpuhdistamoilta kerättiin orgaanisten haitta-aineiden, mm. viiden PCB-yhdisteen, analysoimiseksi. Kertonäytteet säilöttiin puhdistettuihin alumiinisäiliöihin kuljetusta varten, ja lietenäytteet kuivattiin huoneenlämmössä. Näytteet jauhettiin siten, että partikkelit menivät 1 mm seulan läpi, minkä jälkeen ne säilytettiin jäädytettynä analysointiin asti. (Cai et al. 2007)

Kreikkalaiselta yhdyskunta- sekä teollisuusjätevedenpuhdistamolta otettiin kertalietenäytteet mm. seitsemän PCB-kongeneerin analysoimiseksi. Näytteet kerättiin

liuottimella huuhdottuihin ruskeisiin lasipurkkeihin, joissa oli Teflon-korkit, ja ne pidettiin viileässä (4 ° C) prosessointiin asti. Lietenäytteet kylmäkuivattiin ennen kemiallisia analyyseja. (Mantis et al. 2005)

Puolalaiseta puhdistamolta otettiin lietenäytteitä mädättämöistä mm. PCB-yhdisteiden analysoimiseksi. Näytteet olivat massaltaan 0,5 kg ja ne kerättiin puhtaisiin PE-pulloihin, jotka pakastettiin (20 ° C). Ennen analyysejä näytteet ilmakeivattiin huoneen lämpötilassa ja homogenisoitiin. (Faladysz & Strandberg 2004)

Mm. PCB-yhdisteitä analysoitiin kreikkalaisen puhdistamon tulevasta, esiselkeytyksestä lähtevästä ja jälkiselkeytyksestä lähtevästä jätevedestä sekä primaarilietteestä, aktiivilietteestä ja käsitellystä lietteestä. Virtaamapainotteisia 24 h kokoomanäytteitä otettiin vesilinjalta neljässä sessiossa, jotka kestivät 20 d. Lietteistä otettiin kertanäytteitä. Käsitellyn lietteen näytteet kerättiin 21 d kuluttua muiden näytteiden ottamisesta, koska ko. aika on anaerobisen mädätyksen normaali viipymäaika. Kaikki näytteet kerättiin asetonilla ja *n*-heksaanilla puhdistettuihin ruskeisiin lasiastioihin, joissa oli Teflon-korkit. Näytteet sentrifugoitiin ja neste- sekä kiinteäfaasi säilytettiin 4 ° C:ssa uuttoon asti. (Katsoyiannis & Samara 2005, Katsoyiannis & Samara 2005)

4 Polypromatut difenyylietterit (PBDE)

4.1

Yleistä

Polybromatut difenyylietterit (PBDE) ovat bromia sisältäviä orgaanisia yhdisteitä, joita käytetään useimmiten palonestoaineina. Niitä käytetään laajasti mm. muovien, kumien, vaatteiden, huonekalujen ja elektroniikkatuotteiden valmistuksessa. Markkinoilla olevia kaupallisia PBDE-yhdisteitä ovat penta- (PeBDE), okta- (OcBDE) ja dekabromidifenyylietterit (DeBDE). Suomessa käytössä on DeBDE:ä, mutta PeBDE:n ja OcBDE:n käyttö on EU:n alueella kielletty. (Koskinen et al. 2005)

Osaa näistä yhdisteistä epäillään biokertyviksi, karsinogeenisiksi sekä hermo- ja kehitysvaurioita aiheuttaviksi (Koskinen et al. 2005). PNEC-arvot (predicted no effect concentration) näille yhdisteille pintavedessä ovat seuraavat: PeBDE 0,53 µg/l (Anon. 2005a), OcBDE > 0,2 µg/l (Anon. 2005b) ja DeBDE > 0,1 µg/l (Anon. 2005c).

PBDE-yhdisteitä päätyy ympäristöön mm. kaukokulkeumana sekä tekstiileistä, televisioista, tietokoneista ja polyuretaanivaahdumuovista pesun ja polton yhteydessä sekä haihtumalla. Niitä on myös mm. sedimenteissä ja jätevesilietteissä. (Koskinen et al. 2005)

4.2

Tutkimustuloksia

Norjalaisessa tutkimuksessa viiden puhdistamon tulevan veden PBDE-pitoisuudet vaihtelivat välillä 6,3 - 9,3 ng/l ja käsitellyn jäteveden 0,1 - 0,6 ng/l. Tutkimuksessa oli erilaisia puhdistusprosesseja, joiden PBDE-reduktiot vaihtelivat seuraavasti: kemiallis-biologinen 98 - 99 % ja kemiallinen 90 - 94 %. (Vogelsang et al. 2006)

Alankomaalaisessa tutkimuksessa havaittiin joillekin yhdyskuntapuhdistamoille tulevan suhteellisen suuria määriä DeBDE:a. Esimerkiksi Eindhovenin puhdistamolle tulevan jäteveden kiintoaineessa oli 920 µg/kg k.a. DeBDE:a ja käsitellyn veden kiintoaineessa 72 µg/kg k.a. (de Boer et al. 2002)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin puhdistamon tulevan ja käsitellyn jäteveden PBDE-pitoisuudet, osoittautuivat kongeneerit Σ47 ja Σ99 vallitseviksi. Tulevan veden PBDE-pitoisuus oli 4,28 µg/l ja käsitellyn veden 0,43 µg/l. Lietteessä vallitseva kongeneeri oli Σ99. (Anderson et al. 2006)

Ruotsissa tutkittiin 22 yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteiden PBDE-pitoisuuksia. Näiden pitoisuudet näytteissä vaihtelivat välillä n.d. - 450 ng/g k.a. Yleisimmät kongeneerit olivat BDE Σ99 ja BDE Σ47. (Öberg et al. 2002)

Norjalaisilla puhdistamoilla tutkittiin PBDEs -päästöjä tulevasta ja lähtevästä jätevedestä sekä lietteestä. Päästöjen määrät vaihtelivat paljon eri puhdistamojen välillä sekä tietyillä puhdistamoilla eri näytteenottoaikoina. Esimerkiksi Lillehammerin puhdistamon sisään tulevan veden PBDE-pitoisuudet vaihtelivat välillä 233 - 5392 ng/l,

käsitellyn veden välillä 3 - < 67 ng/l ja lietteen välillä 1281 - 21783 ng/g k.a. Muillakin puhdistamoilla oli suurta vaihtelua pitoisuuksissa. (Snilsberg et al. 2005)

Yhdysvaltalaisella puhdistamolla tutkittiin käsitellyn jäteveden sekä lietteen PBDE-konsentraatioita. Käsitellyn jäteveden PBDE-yhdisteistä yli 90 % oli PeBDE-kategoriaan kuuluvia. Suurimmat pitoisuudet oli kongeneereja #47 (10467 pg/l) ja #99 (11200 pg/l). Lietteessä PBDE-yhdisteiden konsentraatio oli 3381 µg/kg k.a. Kongeneerit #47, #99 ja #209 muodostivat tästä noin 85 %. Tutkimuksessa arvioitiin, että 96 % puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämästä PBDE:stä päätyy lietteeseen. (North 2004)

Ruotsalaisessa tutkimuksessa analysoitiin seitsemän puhdistamon lietenäytteistä mm. PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia. Kaikilla puhdistamoilla oli kongeneerin #209 pitoisuus suurin. Sen vaihteluväli oli 11400 - 57400 ng/g k.a. (Haglund & Olofsson 2006)

31 kiinalaisen puhdistamon lietteistä analysoitiin PBDE-pitoisuudet. Kongeneeria #209 löytyi kaikista paitsi neljästä näytteestä. Muita yleisiä kongeneereja olivat #47, #99 ja #183. (Wang et al. 2007)

4.3

Näytteenotto

Puhdistamojen tulevasta ja lähtevästä jätevedestä Norjassa analysoitiin mm. PBDE-yhdisteitä. 10 vrk:n kokoomanäytteet kerättiin automaattisella näytteenottomella. Näytteenotossa oli käytössä 10 l lasiastia ja teflonpäällysteinen kumiletku. Näytteet säilöttiin rikkipapilla alle pH-arvoon 2 ja säilytettiin 4 ° C:ssa pimeässä. Samoista näytteistä analysoitiin myös PAH-, nonyyliifenoli-, ftalaatti- ja PCB-yhdisteitä. (Vogelsang et al. 2006)

Alankomaalaisen kunnallisten puhdistamoiden tulevan ja lähtevän veden sekä teollisuusjätevesien kiintoaineesta analysoitiin PBDE-yhdisteet. 200 g:n kiintoainenäytteet erotettiin paikan päällä joko sentrifugilla tai suodattamalla. Näytteet säilytettiin tummissa lasiastioissa. (de Boer et al. 2003)

Vesinäytteitä kerättiin jätevedenpuhdistamolle tulevasta eri vesistä (teollisuus- ja asuma-alueilta sekä kaupungin keskustasta) sekä kuudelta peräkkäiseltä vuorokaudelta puhdistamolle sisään tulevasta vedestä. Näytteet olivat kokoomanäytteitä (400 ml/h) 10 l:n lasiastioihin, jotka oli huuhdeltu hapolla, liuottimella ja ionivaihdetulla vedellä. (Rule et al. 2006)

Yhdyskuntajätevettä kerättiin tummiin lasiastioihin espanjalaisessa tutkimuksessa, joka keskittyi mm. PBDE-yhdisteiden analyysimenelmiin. Näytteet säilytettiin 4 ° C:n lämpötilassa analyysiin asti. (Polo et al. 2004)

Yhdyskuntapuhdistamon jätevedestä (tuleva ja lähtevä) kerättiin 24 h kokoomanäytteet ja lietteestä kertaanäytteet samana päivä puhdistettuihin tummiin lasiastioihin (borosilikaatti), joissa PTFE-reunustetut korkit. Lietenäytteet kerättiin välittömästi suotonauhapuristimen jälkeen. Näytteet säilytettiin lämpötilassa 4 ° C niiden uuttoon ja PBDE-analyysiin asti. (Anderson et al. 2006)

5 l:n näyte käsitelystä jätevedestä kerättiin 5 l:n pyrex-astiaan tanskalaisella puhdistamolla PBDE-pitoisuuden analysoimiseksi. Näytteeseen lisättiin 100 ml tolueenia, ja se säilytettiin jääkaapissa uuttoon asti. Lietenäyte kerättiin toiselta tanskalaiselta puhdistamolta. Homogenisoinnin jälkeen näyte jaettiin lasiastioihin noin 100 g:n osanäytteisiin, jotka jäädytettiin. (Christensen et al. 2003)

Jätevedenpuhdistamolla kerättiin vesinäyte tunnin välein tummaan 1 l:n lasipulloon 3 vrk:n periodin aikana normaaleissa sääoloissa käsitelystä jätevedestä. Näytepullot säilytettiin 4 ° C:n lämpötilassa PBDE-analyysiin saakka. Lietenäytteet kerättiin välittömästi suotonauhapuristimen jälkeen puulastalla 5 kertaa 6 h:n periodin aikana.

viisi kerta näytettä sekoitettiin yhdeksi näytteeksi. Näytteet laitettiin puhdistettuihin lasipurkkeihin, jotka säilytettiin ensin 4 ° C:n lämpötilassa ja myöhemmin laboratoriossa pakastettuina analyysiin asti. (North 2004)

Kiinalaisessa tutkimuksessa kerättiin noin 2000 g:n lietenäytteet 31 jätevedenpuhdistamolta ja ne pakattiin alumiinifolioihin, jotka laitettiin suljettaviin pusseihin. Näytteet säilytettiin pakastettuina (- 20 ° C) PBDEs-analyysiin asti. (Wang et al. 2007)

Ruotsissa analysoitiin puhdistamojen lietenäytteistä mm. PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia. Kokoomanäytteet kerättiin arkipäivänä normaalin virtaaman aikana ja tavanomaisen sääperiodin jälkeen. Näytteenotto tapahtui 1 h sen jälkeen, kun käsittelystä liete oli kulkenut läpi vedenpoistoyksikköoperaation. Tutkimuksessa käytettiin tiettyä näytteenottovälineistöä ja –metodiikkaa, ja näyte jaettiin osanäytteisiin eri analyysijä sekä näytepankissa säilytystä varten. Näytteet säilytettiin pakastettuina. (Haglund & Olofsson 2006)

4.4

Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

EPI-mallia on käytetty arvioitaessa kemikaalien kulkeutumista ja hajoamista jätevedenpuhdistamoilla (taulukko 1). 93 % puhdistamolle tulevasta PBDE-yhdisteistä sitoutuu mallin mukaan lietteeseen jätevedenkäsittelyssä ja vain 1 % pääsee purkuväistöön käsittelyn jäteveden mukana. (EU-RAR 2002a)

Taulukko 1. PeBDE:n, OcBDE:n ja DeBDE:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla EPI-mallin mukaan (EU-RAR 2002a)

Aine	Sitoutuminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuväistöön käsittelyn jälkeen
PeBDE	93 %	1 %	0 %	6 %
OcBDE	93 %	1 %	0 %	6 %
DeBDE	93 %	1 %	0 %	6 %

5 Heksabromisyklododekaani (HBCDD)

5.1

Yleistä

Heksabromisyklododekaani (HBCDD) kuuluu matriisiin sekaan sekoitettaviin bromattuihin palonestoaineisiin, jotka eivät muodosta kemiallisia sidoksia tuotteessa. Tämän vuoksi sitä voi helpommin irrota tuotteesta sen koko elinkaaren aikana kuin reaktiivisia palonestoaineita.

HBCDD-yhdisteet ovat palonestoaineita, joita käytetään mm. muovien, kumien, kuitujen, vaatteiden, huonekalujen, rakennusmateriaalien ja elektroniikkatuotteiden suojaukseen. Se on toiseksi yleisimmin käytetty bromattu palonestoaaine Euroopassa. (Sternbeck et al. 2001, Covaci et al. 2006)

Bromattuja palonestoaineita pääsee ympäristöön kaikissa niiden ja niitä sisältävien tuotteiden elinkaaren vaiheissa. (Koskinen et al. 2005)

HBCDD-yhdisteiden pitoisuudet ravintoketjun huipulla olevien lajeissa ovat verrattavissa muiden biokertyvien kemikaalien kuten PBDE-yhdisteiden pitoisuuksiin. (Covaci et al. 2006)

5.2

Tutkimustuloksia

Laajassa HBCDD-yhdisteitä koskevassa review-artikkelissa todetaan niiden sitoutuvan jätevedenpuhdistamoilla voimakkaasti kiinteisiin partikkeleihin yhdisteiden hydrofobisuuden vuoksi. Puhdistamoille tulevan veden HBCDD-pitoisuudet ovat huomattavasti suurempia kuin pitoisuudet käsitellyssä jätevedessä, mikä osoittaa yhdisteiden poistuvan jätevedestä suurelta osin käsittelyn aikana. (Covaci et al. 2006)

Ruotsalaisessa tutkimuksessa analysoitiin HBCDD-pitoisuuksia mm. pesulan jätevesistä ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteestä. HBCDD-konsentraatio pesulan jätevedessä oli 31 ng/l. Puhdistamolietteessä sen pitoisuus oli alle määrittämissä ($< 1 \mu\text{g/kg k.a.}$) (Remberger et al. 2004)

Kolme suuren tukholmalaisen puhdistamon mädätettyjen lietteiden HBCDD-pitoisuudet analysoitiin laajemmassa screening-tutkimuksessa. Konsentraatioiden vaihteluväli lietenäytteissä oli $< 1 - 33 \mu\text{g/kg k.a.}$ (Sternbeck et al. 2001)

Seitsemältä alankomaalaiselta ja viideltä britannialaiselta puhdistamolalta analysoitiin mm. HBCDD-pitoisuudet tulevasta ja käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä. Lisäksi kolmelta irlantilaiselta puhdistamolalta analysoitiin em. yhdisteiden konsentraatiot lietenäytteistä. Alankomaalaisten puhdistamoiden tulevan veden pitoisuudet vaihtelivat välillä $< 330 - 3800 \mu\text{g/kg k.a.}$ ja britannialaisten välillä $< 0,4 - 29,4 \mu\text{g/kg k.a.}$ Käsitellyn jäteveden pitoisuuksien vaihteluväli oli Alankomaissa $< 1 - 8 \mu\text{g/kg k.a.}$ ja Britanniassa mitatut pitoisuudet olivat $< 3,9 \mu\text{g/kg k.a.}$ Lietteen HBCDD-pitoisuudet Alankomaissa olivat välillä $< 0,6 - 1300 \mu\text{g/kg k.a.}$, Britanniassa 531 - 2683 $\mu\text{g/kg k.a.}$ ja Irlannissa 153 - 9120 $\mu\text{g/kg k.a.}$ HBCDD-yhdisteiden todettiin rikastuvan puhdistamoilla selkeytysaltaissa laskeutuneeseen lietteeseen, mikä kertoo niiden sitoutumi-

sesta kiintoaineeseen. Britannialaisille puhdistamoille tulevan jäteveden vesifaasissa HBCDD-pitoisuus oli suurimmillaan 24 ng/l. (Morris et al. 2004)

Bromattujen palonestoaineiden pitoisuuksia Euroopassa käsittelevässä review-artikkelissa referoidaan ruotsalaista tutkimusta, jossa määriteltiin mm. 50 puhdistamon lietenäytteiden HBCDD-pitoisuudet vuonna 2000. Keskiarvopitoisuus oli 45 µg/kg k.a., ja pitoisuuksien vaihteluväli 3,8 - 650 µg/kg k.a. (Law et al. 2006)

5.3

Näytteenotto

Lietenäytteet, joista analysoidaan bromattuja palonestoaineita kuten HBCDD:a, tulee säilyttää ja kuljettaa pimeässä noin 4 ° C lämpötilassa. Esikäsittely on tarpeen suorittaa laboratoriossa välittömästi homogenisoimalla, jäädyttämällä ja kylmäkuivaamalla lietenäytteet. Tämän jälkeen näytteet jauhetaan ja siivilöidään. (Eljarrat & Barceló 2004)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin mm. HBCDD-yhdisteiden pitoisuuksia eri matriiseissa, kerättiin näytteitä puhdistamolle tulevasta ja käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä Englannissa, Alankomaissa ja Irlannissa. Vesinäytteet (2,5 – 4 l) suodatettiin 0,45 µm polyvinyylikiekkosuodattimen läpi, jotta saatiin analysoitua erikseen vesi- ja partikkelifaasien pitoisuudet. Suodatetut kiintoainepartikkelit sekä lietenäytteet kuivattiin 50 ° C:ssa ennen uuttoa. (Morris et al. 2004)

Tukholmalaisilta puhdistamoilta kerättiin lietenäytteet niiden sisältämien HCBBD-yhdisteiden pitoisuuksien analysoimiseksi. Näytteet kerättiin lasipurkkeihin, jotka säilytettiin pakastettuina analyysiin asti (Sternbeck et al. 2001)

5.4

Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Simple Treat on matemaattinen mallinnusohjelma, joka on luotu tieteelliseksi apuvälineeksi kemikaalien käyttäytymisen analysoimiseen jätevedenpuhdistamoilla. Simple Treat -mallia on käytetty arvioitaessa kemikaalien kulkeutumista ja hajoamista jätevedenpuhdistamoilla (taulukko 2). 79 % puhdistamolle tulevasta HBCDD:sta sitoutuu mallin mukaan lietteeseen jätevedenkäsittelyssä ja 21 % pääsee purkuvesistöön käsitellyn jäteveden mukana. (EU-RAR 2002)

Taulukko 2. HBCDD:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat –mallin mukaan (EU-RAR 2006)

Sitoutuminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
79 %	0 %	0 %	21 %

6 Orgaaniset tinayhdisteet (MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT)

6.1

Yleistä

Orgaanisia tinayhdisteitä ovat mm. monobutyylitinaa (MBT), dibutyylitinaa (DBT), tributyylitina (TBT), monofenyylitina (MPhT), difenyylitina (DPhT) sekä trifenyylitinaa (TPhT). TBT:n on havaittu olevan jopa hyvin pienissä konsentraatioissa haitallinen joillekin merissä eläville kotiloille. (Bernes 1998)

MBT:a ja DBT:a käytetään lämmön ja valon stabiloimisaineina PVC:n valmistuksessa sekä katalyyttinä polyuretaanimuovien ja silikonin valmistuksessa. TBT:a käytetään antifouling- eli kiinnittymisenestovalmisteissa sekä yleispuunsäilöntäaineena. TPhT:a puolestaan käytetään maataloudessa mm. sienitautien torjuntaan. (Voulvoulis & Lester 2006, Thomaidis et al. 2007)

TBT-yhdisteet ovat vesipuitelidirektiivin prioriteettiaineistalle. Ne vaikuttavat tiettyjen meressä ja makeissa vesissä elävien nilviäislajien endokriinisiin järjestelmiin jo hyvin pienillä pitoisuuksilla (1 ng/l ylöspäin). (Anon. 2005d)

6.2

Tutkimustuloksia

Kreikkalaisessa tutkimuksessa selvitettiin MTB:n, DBT:n ja TBT:n pitoisuuksia mm. kolmen puhdistamon tulevan ja käsitellyn jäteveden vesifaasissa sekä niiden sisältämässä kiintoaineessa. Valtaosa ko. yhdisteistä oli sitoutunut kiintoaineeseen eikä orgaanisia tinayhdisteitä havaittu käsitellyssä jätevedessä. Tämän pääteltiin johtuvan em. yhdisteiden adsorboitumisesta lietteeseen ja sedimentaatiosta selkeytsaltaissa. (Thomaidis et al. 2007)

Sveitsiläisessä tutkimuksessa havaittiin, että 75 % butyyliitinoista poistui puhdistamalla kiintoaineeseen adsorboituneena esiselkeytyksessä. Kaiken kaikkiaan puhdistusprosessissa poistui 98 % butyyliitinoista. Aerobinen sekä anaerobinen butyyliitinojen hajoaminen oli vähäistä, ja valtaosa siitä adsorboitui lietteeseen. Fenyylitinoja havaittiin seitsemässä 26:sta lietenäytteestä. (Fent 1996)

TBT:n poistuminen jätevedestä on tutkimuksen mukaan verrannollinen kiintoaineen poistotehokkuuteen. TBT:lla on taipumus adsorboitua jätevedenkäsittelyprosessissa lietteeseen. TBT:n hajoaminen lietteen mädätyksessä oli sekä laboratorio- että kenttäkokeissa minimaalista. (Voulvoulis & Lester 2006)

Ruotsissa tutkittiin asuinalueen harmaa- ja mustavesien orgaanisten aineiden, mm. tinayhdisteiden pitoisuuksia. Harmaaavesistä löytyi mm. MBT:a, DBT:a ja TBT:a. Mustavesissä orgaanisia tinayhdisteitä oli selvästi pienempiä pitoisuuksia, mutta siitä kuitenkin analysoitiin MBT:a ja DBT:a. (Palmquist & Hanæus 2005)

Tanskalaisessa screening-tutkimuksessa analysoitiin orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia seitsemällä yhdyskuntajätevedenpuhdistamolla tulevasta ja käsitellystä

jätevedestä sekä lietteestä. Fenyylitinayhdisteiden pitoisuudet olivat pieniä. Butyy-litinayhdisteiden yhteenlaskettu pitoisuus tulevassa jätevedessä oli 27 ng Sn/l, käsi-tellyssä 1,2 ng Sn/l ja lietteessä 108 µg Sn/kg k.a. (Strand et al. 2007)

Ruotsalaisessa tutkimuksessa analysoitiin seitsemän puhdistamon lietenäytteis-tä mm. organotinojen pitoisuuksia. MTB-pitoisuuksien vaihteluväli näytteissä oli 101 – 241 ng Sn/g k.a., DTB-pitoisuuksien 94 - 518 ng Sn/g k.a. ja TBT-pitoisuuksien 5 - 15,6 g Sn/g k.a. Fenyylitinojen pitoisuudet lieteessä olivat suurimmillaan 1,1 ng Sn/g k.a. (Haglund & Olofsson 2006)

6.3

Näytteenotto

Tutkimuksessa analysoitiin TBT:a yhdyskuntapuhdistamon lietteestä prosessin eri vaiheissa. Näytteitä kerättiin kolmen tunnin välein viiden vrk:n ajan primääriliet-teestä, poistetusta aktiivilietteestä, tiivistetystä lietteestä sekä mädätetystä lietteestä. Näytteet säilytettiin pimeässä alle 4 ° C:ssa. (Voulvoulis & Lester 2006)

Jätevedenpuhdistamoilta analysoitiin orgaanisia tinayhdisteitä tulevasta ja käsitel-lystä jätevedestä. Vesinäytteet kerättiin 2 l tummiin lasipulloihin, jotka oli pesty 5 % typpihapolla deionisoidussa vedessä. Näytteet suodatettiin 1,2 µm lasikuitufilterin läpi. Vesifaasin pH säädettiin suolahapolla arvoon 2 ja näytteet säilytettiin 4 ° C:ssa. Filterit pakastettiin (- 18 ° C) ja myös niihin jääneestä kiintoaineesta määritettiin myöhemmin orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet. (Thomaidis et al. 2007)

Sveitsiläisessä tutkimuksessa kehitettiin menetelmiä orgaanisten tinayhdisteiden analysoimiseen erilaisista ympäristönäytteistä, mm. jätevedestä ja puhdistamo-lietteestä. Jätevesinäyte kerättiin 24 h kokoomanäytteenä puhdistamolle tulevasta raa'asta jätevedestä. Näyte suodatettiin suodatettiin polykarbonaattifilterien läpi ja analysoitiin 24 h sisällä näytteenotosta. Lietenäyte kerättiin neljältä eri puhdistamolta, näytteet yhdistettiin, kylmäkuivattiin ja homogenisoitiin ennen analyysiä. (Arnold et al. 1998)

Asuinalueen harmaa- ja mustavesistä analysoitiin mm. orgaanisten tinayhdistei-den pitoisuuksia. Harmaaveden näytteenotto tapahtui siten, että lasipulloihin ke-rättiin orgaanisten aineiden analysoimiseksi näyte kuuden minuutin välein kolmen tunnin ajan. Mustaveden näytteenotto toteutettiin säiliön tyhjentämisen yhteydessä. Sekoitettu mustavesinäyte kerättiin lasisiin dekantterilaseihin. (Palmquist & Hanæus 2005)

Ruotsissa analysoitiin puhdistamojen lietenäytteistä mm. organotinayhdisteiden pitoisuuksia. Kokoomanäytteet kerättiin arkipäivänä normaalin virtaaman aikana ja normaalin sääperiodin jälkeen. Näytteenotto tapahtui yksi tunti sen jälkeen, kun käsitellystä liete oli kulkenut läpi vedenpoistoyksikköoperaation. Tutkimuksessa käy-tettiin tiettyä näytteenottovälineistöä ja –metodiikkaa, ja näyte jaettiin osanäytteisiin eri analyysijä sekä näytepankissa säilytystä varten. Näytteet säilytettiin pakastettui-na. (Haglund & Olofsson 2006)

7 Perfluoratut alkyyliyhdisteet (PFAS)

7.1

Yleistä

Perfluoratuista alkyyliyhdisteistä (PFAS) tärkeimmät ovat perfluoro-oktaanisulfo-naatti (PFOS) ja perfluoro-oktaanihappo (PFOA).

PFAS-yhdisteiden tärkeimpiä käyttökohteita ovat mm. tekstiilien ja nahan kyl-lästysaineet, paperin pintakäsittelyaineet (ei Suomessa) sekä siivousaineet. Niitä käytetään myös metallien pintakäsittelyssä, sammutusvaahdoissa ja lentokoneiden hydraulikkaöljyissä palonestoaineena. PFOA:a käytetään mm. fluoripolymeerien kuten Teflonin valmistuksessa, mutta kuluttajatuotteissa sitä ei pitäisi enää olla käy-tössä. (Korkki 2006)

PFAS-yhdisteet ovat hiili-fluorisidoksen vuoksi harvinaisen pysyviä yhdisteitä. PFOS on biokertyvä yhdiste, mutta se kertyy rasvakudoksen sijaan veren proteiiniin ja sisäelimiin kuten munuaisiin ja maksaan. PFAS-yhdisteet, erityisesti PFOS, ovat toksisia mm. häiriten eläinten hormonitoimintaa ja aiheuttaen maksasairauksia. PFOA:n epäillään olevan lisäksi karsinogeeninen yhdiste. (Korkki 2006, Woldegiorgis et al. 2006)

Monet PFAS-yhdisteet ovat erittäin lipo- ja hydrofobisia yhdisteitä, joilla on voimakkaita pinta-aktiivisia ominaisuuksia. (Kallenborn et al. 2004, Woldegiorgis et al. 2006)

7.2

Tutkimustuloksia

Norjalaisessa tutkimuksessa kolmen yhdyskuntapuhdistamon käsitellyn veden ΣPFAS-konsentraatio vaihteli välillä 6 - 38 ng/l. PFOA:n osuus oli kahdella puhdistamoista suurin. Yhdellä puhdistamoista ilmoitettiin PFAS-yhdisteiden jakautuminen puhdistetussa jätevedessä myös vesifaasin (8,2 ng/l) ja kiintoaineen (4,1 ng/l) välillä. Kahdella muulla puhdistamolla yhdisteet analysoitiin suodattamattomasta vedestä. Lietteen ΣPFAS-konsentraation vaihteluväli puhdistamoilla oli 106 - 3000 pg/g k.a. (Fjeld et al. 2005)

Useassa maassa toteutetussa tutkimuksessa analysoitiin mm. puhdistamoilla käsitellyn jäteveden PFOS- ja PFOA-pitoisuuksia. Pitoisuudet vaihtelivat suuresti eri puhdistamojen välillä: PFOS:n vaihteluväli oli 2,4 - 24,1 ng/l ja PFOA:n 0,8 - 8007 ng/l. Japanilaisen puhdistamon erityisen suuri PFOA-konsentraatio johtui siitä, että sen läheisyydessä on tehdas, joka tuottaa fluorattuja orgaanisia yhdisteitä. (Tanaka et al. 2006)

Ruotsalaisessa PFAS-screening-tutkimuksessa kerättiin puhdistamoilta näytteitä niillä käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä. Lietteestä analysoitiin 15 eri puhdistamolta

kustakin yksi näyte, joiden PFOS-konsentraatioissa oli suuri variaatio (0,52 - 35 ng/g ww). Käsitellyn jäteveden PFOS:in seitsemän puhdistamon mediaanikonsentraatio oli 43 ng/l ja PFOA:n 9,0 ng/l. (Woldegiorgis et al. 2006)

Ruotsissa analysoitiin seitsemän puhdistamon vuoden '04 lietenäytteistä ja kahdeksan puhdistamon vuoden '05 näytteistä mm. PFOS- ja PFOA-pitoisuudet. PFOS-konsentraatioiden vaihteluväli oli vuonna '04 6,7 - 67 ng/g k.a. ja vuonna '05 2,9 - 43 ng/g k.a. PFOA-pitoisuudet vaihtelivat vuonna '04 välillä 0,45 - 10 ng/g k.a. ja vuonna '05 välillä 0,34 - 43 ng/g k.a. Yhden tutkimuksessa mukana olleen puhdistamon korkeat PFOA-pitoisuudet muihin verrattuna selittyvät sillä, että sille johdetaan runsaasti tekstiiliteollisuuden jätevesiä. (Haglund & Olofsson 2006)

Yhdysvaltalaisilla puhdistamoilla käsitellyn jäteveden PFOS-keskiarvopitoisuudet vaihtelivat välillä 4 - 31 ng/l ja PFOA-pitoisuudet 67 - 697 ng/l. Tutkimuksessa oli mukana kuusi puhdistamoa. Lietteen PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia mitattiin kahdelta puhdistamolta. PFOS-pitoisuuksien keskiarvot olivat 37 ng/g k.a. ja 25 ng/g k.a., PFOA-pitoisuuksien 144 ng/g k.a. ja 70 ng/g k.a. (Sinclair & Kannan 2006)

Jätevedenpuhdistamon lähtevän veden PFOS-pitoisuus oli $26 \pm 2,0$ ng/l ja PFOA-pitoisuus $22 \pm 2,1$ ng/l yhdysvaltalaisessa tutkimuksessa. (Boulanger et al. 2005)

7.3

Näytteenotto

Pohjoismaisessa PFAS-yhdisteitä koskevan tutkimuksen näytteenotto-oppaassa ei näytteenottoon suositella lasiastioita, koska erittäin pinta-aktiiviset yhdisteet saattavat adsorboitua lasipinnalle, eikä fluoropolymeerejä kuten Teflonia tai Viton-kumia sisältäviä eristeitä. Näytteenottoon niiden sijaan suositellaan polyetyleenistä (PE) valmistettuja astioita, jotka puhdistettu huuhtomalla puhtaalla (high purity) vedellä sekä metanolilla. Manuaalin mukaan riittävä näytemäärä on 500 - 1000 ml. Vesinäytteet säilytettävä pimeässä viileinä, mutta ei jäädytettynä ($\leq 4^\circ\text{C}$). (Kallenborn et al. 2004)

Kiinalaiselle puhdistamolle tulevasta jätevedestä otettiin näytteitä metanolilla huuhdeltuihin PP-pulloihin tutkimuksessa, jossa kehitettiin analyysimenetelmää PFAS-yhdisteille. Näytteistä suodatettiin kiintoaine pois $0,22\ \mu\text{m}$ Nylon-membraanilla, ja ne säilytettiin 4°C :n lämpötilassa ennen analyysia (Zhao et al. 2007)

Viisi kerta-näytettä itävaltalaisen puhdistamon käsitellystä jätevedestä otettiin 1 l:n polypropyleeni- (PP) pulloihin, jotka oli puhdistettu huuhtelemalla ensin metyyli-tert-butyylieetterillä (MTBE) ja sen jälkeen metanolilla (MeOH). Näytteiden käsittelyssä käytetyt laboratoriotyövälineet olivat valmistettu PP:sta ja PE:sta. Vesinäytteet säilytettiin jäädytettynä (-20°C) ennen analyysia. (González-Barreiro et al. 2006)

Tutkimuksessa otettiin näytteitä mm. jokivedestä, tekstiiliteollisuuden jätevesistä ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lähtevästä vedestä Taiwanissa. Näytteet kerättiin 500 ml:n PP-pulloihin, jotka oli huuhdeltu metanolilla, deionisoidulla vedellä sekä samalla vedellä, josta näytteet otettiin. Näytepullot säilytettiin -10°C asteen lämpötilassa ennen analyysia. (Tseng et al. 2005)

Norjalaisessa screening-tutkimuksessa vesinäytteet kerättiin sekä 1 l:n lasi- että PE-pulloihin eri analysoitavien yhdisteiden ominaisuuksien perusteella. PFAS-yhdisteitä varten näyte kerättiin tislattua vedellä ja metanolilla huuhdeltuihin PE-pulloihin. PFAS-näytteistä analysoitiin vesi- ja partikkelifaasien pitoisuudet erikseen. Myös lietenäytteiden PFAS-pitoisuudet analysoitiin. Näytteet säilytettiin 4°C :ssa. (Fjeld et al. 2005)

Useassa maassa erilaisista vesinäytteistä, mm. käsitellystä jätevedestä, tehdyistä PFOS- ja PFOA-analyyseissä näytteet kerättiin PET- tai PP-pulloihin, jotka oli huuhdeltu metanolilla sekä Milli-Q-vedellä. Ennen näytteenottoa pullot huuhdeltiin

vedellä, josta näytteet otettiin. Teflon- ja lasivälineitä vältettiin koko näytteenotto-, kuljetus-, esikäsittely ja analyysivaiheissa kontaminaation ja adsorption ehkäisemiseksi. Näytteet suodatettiin lasikuitufiltterillä. (Tanaka et al. 2006)

Ruotsalaisessa screening-tutkimuksessa jätevesi- ym. vesinäytteet kerättiin puhdistettuihin muovipulloihin, jotka säilytettiin jäädytettynä analyysiin asti. Lietenäytteet anaerobisesta reaktorista kerättiin muovipurkkeihin, jotka säilytettiin 4 ° C tai - 18 ° C lämpötilassa analyysiin saakka. (Woldegiorgis et al. 2006)

Kahdelta yhdysvaltalaiselta jätevedenpuhdistamolta kerättiin seitsemänä peräkkäisenä vuorokautena 24 h kokoomanäytteet tulevasta, esiselkeytyksestä lähtevästä ja puhdistamolta lähtevästä vedestä. Lisäksi neljältä muuta puhdistamolta otettiin kertanäytteitä käsitellystä jätevedestä. Näytteet kerättiin 500 ml:n PP-pulloihin, jotka säilytettiin 4 ° C:ssa. Lietenäytteet kerättiin 500 ml:n PP-pulloihin, ilmakeivattiin ja jauhettiin. Tämän jälkeen ne siirrettiin 50 ml:n PP-vialeihin, jotka säilytettiin pakastettuina - 20 ° C:ssa analyysiin asti. Näytteistä analysoitiin mm. PFOS ja PFOA. (Sinclair & Kannan 2006)

Puhdistamolle tulevasta ja sieltä lähtevästä vedestä sekä jokivedestä käsitellyn veden purkupaikan läheisyydestä kerättiin kaikista kolme rinnakkaisnäytettä. Kertanäytteet otettiin 1 l:n polykarbonaattipulloihin (PC), jotka oli huuhdeltu metanolilla ja ilmakeivattu. Aerobisia lietekokeita tehtiin 125 ml PC-Erlenmayer-pulloissa ja anaerobisia 125 ml HDPE-pulloissa. Näytteistä analysoitiin mm. PFOS ja PFOA. (Boulanger et al. 2005)

Mm. puhdistamolle tulevasta jätevedestä kerättiin näytteet PFOS- ja PFOA-yhdisteiden analyysimenetelmätutkimusta varten. Näytteet kerättiin metanolilla huuhdeltuihin ja ilmakeivattuihin PP-pulloihin ja ne suodatettiin 0,22 µm nylonmembraanin läpi. Näytteet säilytettiin 4 ° C:ssa analyysiin asti. (Zhao et al. 2007)

Tanskalaisessa tutkimuksessa analysoitiin mm. jätevedenpuhdistamoiden tulevasta ja lähtevästä vedestä sekä lietteestä PFAS-yhdisteitä. Tietoa näytteenottopullojen materiaalista ei raportissa spesifioida, mutta Teflon-välineistöä ei käytetty. Vesinäytteet suodatettiin lasikuitusuodattimen läpi ja partikkelien ja vesifaasin pitoisuudet analysoitiin erikseen. Myös nolla- ja kontrollinäytteitä käytettiin tulosten varmentamiseksi. (Strand et al. 2007)

Ruotsissa analysoitiin puhdistamojen lietenäytteistä PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia. Kokoomanäytteet kerättiin arkipäivänä normaalin virtaaman aikana ja normaalin sääperiodin jälkeen. Näytteenotto tapahtui yksi tunti sen jälkeen, kun käsitellystä liete oli kulkenut läpi vedenpoistoyksikköoperaation. Tutkimuksessa käytettiin tiettyä näytteenottovälineistöä ja -metodiikkaa, ja näyte jaettiin osanäytteisiin eri analyysijä sekä näytepankissa säilytystä varten. Näytteet säilytettiin pakastettuina. (Haglund & Olofsson 2006)

7.4

Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Simple Treat –mallin mukaan PFOS:sta valtaosa päättyy jätevedenpuhdistamoilla käsiteltyyn jäteveeseen, sillä vain 28 % siitä sitoutuu lietteeseen (taulukko 3). PFOS ei mallin mukaan haihdu käsitellyssä ilmaan tai biohajoa. (Brooke et al. 2004)

Taulukko 3. PFOS:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat –mallin mukaan (Brooke et al. 2004)

Sitoutuminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
28 %	0 %	0 %	72 %

8 Nonyyli- ja oktyylifenolit (NP, NPE, OP, OPE)

8.1

Yleistä

Nonyylifenolipolyetoksylaatteja käytetään maailmanlaajuisesti pinnankäsittelyaineina kaupallisissa ja kodinhoitotuotteissa kuten pesuaineissa, kosmetiikkatuotteissa, vesipohjaisissa maaleissa, musteissa ja tekstiileissä. (Gatidou et al. 2007)

NPE-yhdisteet muodostavat 80 % kaikista käytetyistä alkyylifenolietoksylaateista (APE). Niitä tuotetaan vuosittain maailmanlaajuisesti noin 500 000 tonnia, joista 60 % päätyy vesiympäristöön. Valtaosa APE-yhdisteistä joutuu ympäristöön teollisuus- ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamoiden kautta. (Ying et al. 2002)

Jätevedenkäsittelyssä hydrofiiliset em. yhdisteiden etoksylaattiketjut biohajoavat lyhyemmiksi, mikä seurauksena yhdisteet muuttuvat nonyylimono- ja nonyyli-dietoksylaateiksi (NP1EO ja NP2EO), jotka myöhemmin hajoavat nonyylifenoleiksi (NP). NP puolestaan on lipofiilisempi, toksisempi ja hitaammin biohajoava yhdiste kuin pitkäketjuiset etoksylaatit. Se on myös listattu vesipuitelidirektiivin prioriteetti-aineeksi. (Gatidou et al. 2007)

NP- ja NPE-yhdisteet estävät myös estrogenista aktiivisuutta. Tämä vaikutus voimistuu NPE-yhdisteiden ketjun pituuden lyhentyessä, ja NP:lla vaikutus on voimakkein. NP:n arvioitu PNEC-arvo pintavedessä on 0,33 µg/l. (Anon. 2005e)

8.2

Tutkimustuloksia

Yhdeksän itävaltalaisen puhdistamon tehokkuutta poistaa jätevedestä mm. NP-, NP1EO-, NP2EO- ja OP-yhdisteitä tutkittiin. Puhdistamot olivat eri kokoisia ja niissä hyödynnettiin erilaisia biologis-kemiallisia käsittelytekniikoita. Käytettäessä yhdisteiden kiinteä-nestejakautumiskertoimia voitiin arvioida myös ylijäämälieteesseen sitoutuneet määrät aineita. NP:a ja NP1EO:a oli merkittäviä määriä sitoutuneena kiintoaineeseen puhdistamolle tulevassa jätevedessä, kun taas NP2EO:a ja OP:a oli valtaosa vesifaasissa. Yhteenlaskettuna em. yhdisteiden reduktiot eri puhdistamoilla vaihtelivat välillä 80,7 – 96,6 %. (Clara et al. 2007)

NPEO- ja OPEO-yhdisteiden pitoisuuksia tutkittiin puhdistamolle mm. tulevassa, eri prosessivaiheista poistuvasta ja käsitellystä jätevedestä. Raaja jätevedessä havaittiin olevan yli 60 % NP-, NP1EO- ja NP2EO-yhdisteistä kiintoaineeseen sitoutuneena. Tehokkaan kiintoaineenpoiston vuoksi em. yhdisteiden reduktio käsittelyprosessissa oli 93 %. Tarkasteltaessa vain vesifaasia olisi vastaava reduktio ollut 85 %. NP16EO-reduktio prosessissa oli 99 % ja OP0-5EO-reduktio puolestaan 94 %. (Loyo-Rosales et al. 2007)

Norjalaisessa tutkimuksessa viiden puhdistamon tulevan veden NP-pitoisuudet vaihtelivat välillä n.d. - 7,3 µg/l ja käsitellyn jäteveden n.d. - 4,0 µg/l. Tutkimuksessa

oli erilaisia puhdistusprosesseja, joiden NP-reduktiot vaihtelivat seuraavasti: kemiallis-biologinen > 90 % ja kemiallinen 60 - 90 %. (Vogelsang et al. 2006)

Kreikkalaisessa tutkimuksessa kehitettiin yhteinen analyysimenetelmä seuraaville yhdisteille eri faaseista (vesi, kiintoaine ja liete): 4-*n*-NP, NP1EO, TCS, BPA ja NP2EO. Koska havaittiin, että analysoitavia yhdisteitä oli merkittäviä määriä myös kiintoaineessa, tulee myös sen faasin pitoisuudet analysoida, jotta tuloksia ei aliarvioitaisi. (Gatidou et al. 2007)

Kolmen Pariisin läheisyydessä sijaitsevan puhdistamon ja yhden kompostointilaitoksen lietteiden mm. NP-pitoisuuksia analysoitiin. Kaikissa näytteissä NP-pitoisuudet olivat yhtä suuria tai suurempia kuin tulevan eurooppalaisen puhdistamolietedirektiivin luonnoksessa oleva raja-arvo (50 mg/kg k.a.). Tutkimuksen johtopäätöksissä todetaan, että jatkossa tulisi tutkimuksissa keskittyä tässä tutkimuksessa analysoitujen yhdisteiden lähteiden identifiointiin. (Ghanem et al. 2007)

8.3

Näytteenotto

Puhdistamoille tulevasta ja käsitellystä jätevedestä analysoitiin NP, NP1EO, NP2EO ja OP sekä vesifaasista että kiintoaineesta. 24 h:n kokoomanäytteenotto tapahtui virtaamapainotteisella metodilla. Näytteet suodatettiin 0,45 µm lasikuitufiltterin läpi. (Clara et al. 2007)

Kertanäytteitä otettiin puhdistamolle tulevasta ja siellä käsitellystä jätevedestä sekä eri vesilinjan prosessivaiheista NPEOs- ja OPEOs-pitoisuuksia tutkimiseksi. Näytteet otettiin 1 gal tummiin lasipulloihin. 1 - 4 l näytettä suodatettiin lasikuitufilttereiden läpi. Sekä näytepullot että suodattimet oli puhdistettu kuumentamalla ennen näytteenottoa. Suodatetut näytteet säilytettiin 4 ° C:ssa yön yli, ja uutto tapahtui vähintään 24 h sisällä näytteiden suodatuksesta. Myös kiintoaineen em. yhdisteiden pitoisuudet analysoitiin. (Loyo-Rosales et al. 2007)

Viiden puhdistamon tulevasta ja lähtevästä jätevedestä Norjassa analysoitiin mm. NP-yhdisteitä. 10 vrk:n kokoomanäytteet kerättiin automaattisella näytteenottimella. Näytteenotossa oli käytössä 10 l lasiastia ja teflonpäällysteinen kumiletku. Näytteet säilöttiin rikkihapolla alle pH-arvoon 2 ja säilytettiin 4 ° C:ssa pimeässä. Samoista näytteistä analysoitiin myös PAH-, PBDE-, ftalaatti- ja PCB-yhdisteitä. (Vogelsang et al. 2006)

Tulevasta ja käsitellystä jätevedestä kerättiin kolmena vrk:nä 4 l kokoomanäytteet lasipulloihin tutkimuksessa, jossa kehitettiin analyysimenetelmää NP- ja OP-konsentraatioiden määrittämiseksi. Näytteet säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa uuttoon asti. (Caremi et al. 2003)

Jätevesinäytteet kolmelle eri puhdistamolle tulevasta ja niillä käsitellyistä jätevesistä otettiin 1 litran etukäteen puhdistettuihin tummiin lasipulloihin. Näistä analysoitiin (4-*n*-NP, NP1EO, TCS, BPA sekä NP2EO). Vesinäytteet suodatettiin välittömästi ja säilytettiin 4 ° C lämpötilassa uuttoon asti. Myös 10 ml jätevesinäytteet tulevasta ja lähtevästä jätevedestä suodatettiin em. yhdisteiden analysoimiseksi kiintoaineesta, suodattimet kuivatettiin uunissa vakiopainoon ja säilytettiin pakastettuina - 18 ° C lämpötilassa analyysiin asti. Käsitellystä lietteestä otettiin yhdellä puhdistamoista näyte, joka kuivatettiin 40 ° C:ssa, jauhettiin ja säilytettiin pakastettuna - 18 ° C lämpötilassa analyysiin saakka. Analyysitulosten varmistamiseksi näytteistä otettiin kuusi rinnakkaisnäytettä. (Gatidou et al. 2007)

Mm. NP-pitoisuutta kolmen puhdistamon ja yhden kompostointilaitoksen lietteistä monitoroitiin 12 kk:n ajan. Analyysiin käytettiin sentrifugoituja lietenäytteitä (1 kg märkäpainona), jotka kerättiin alumiinipurkkeihin, jäädytettiin 1 h näytteenoton jälkeen ja säilytettiin - 20 ° C lämpötilassa analyysiin asti. NP-pitoisuuden analyysissä näyte kuivatettiin 40 ° C:ssa ja homogenisoitiin sekoittimella. (Ghanem et al. 2007)

Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Simple Treat –mallin avulla on arvioitu NP:n ja NPE:n käyttäytymistä jätevedenkäsittelyprosessin aikana (taulukko 4). Simple Treat –mallin mukaan 58 % puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämästä nonyylifenolista sitoutuu lietteeseen, mutta 35 % siitä pääsee purkuvesistöön käsittelyn jäteveden mukana. Noin neljännes NP:sta biohajoaa käsittelyn aikana ja sitä myös haihtuu ilmaan jonkin verran. Nonyylifenolietoksyli- aatista 45 % biohajoaa mallin mukaan jäteveden käsittelyssä. Noin viidennes NPE: sta sitoutuu lietteeseen. Käsitelty jätevesi sisältää runsaasti NPE:n hajomistuotteita. (EU-RAR 2002)

Taulukko 4. NP:n ja NPE:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallin mukaan (EU-RAR 2002)

Aine	Sitouminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
NP	34 %	24 %	7 %	35 %
NPE	19,5 %	45 %	0 %	2,5 % NP 25 % NP1EO/NP2EO 8 % NPnEO (n>3)

9 PAH-yhdisteet

9.1

Yleistä

Polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä kutsutaan PAH-yhdisteiksi. Niissä on useampi kuin yksi aromaattinen rengas. Usein PAH-yhdisteistä analysoidaan 16 ns. EPA PAH:ia, jotka yhdysvaltalainen Environment Protection Authority (EPA) on määrittänyt ja joiden arvioidaan aiheuttavan tai voivan aiheuttaa syöpää ihmisissä tai muissa eläimissä. Useat PAH-yhdisteet ovat karsinogeenisia ja hitaasti hajoavia. 16:n PAH-yhdisteen PNEC-arvot pintavedelle vaihtelevat välillä 0.0015 - 3,2 µg/l. (Koskinen et al. 2005, Anon. 2005f)

PAH-yhdisteitä syntyy mm. energiantuotannossa, metallien sulatuksessa sekä erilaisissa polttotapahtumissa. (Koskinen et al. 2005)

EU:n vesipuitedirektiivin prioriteettiainelistalla on PAH-yhdisteistä kahdeksan: antraseeni, fluoranteeni, naftaleeni, bentso(a)pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(g,h,i)peryleeni, bentso(k)-fluoranteeni ja indeno(1,2,3-cd)pyreeni. (Anon. 2005f)

9.2

Tutkimustuloksia

Viiden norjalaisen puhdistamon tulesta ja lähtevästä jätevedestä analysoitiin mm. 16 PAH-yhdistettä. Tulevassa jätevedessä näiden yhteenlaskettu konsentraatio vaihteli välillä 0,2 - 1,3 µg/l. 60 - 80 % PAH-yhdisteistä oli kaksi- tai kolmirenkaisia. Yhtä puhdistamoa lukuun ottamatta kaikilla havaittiin karsinogeenisimpana pidettyä bentso(a)pyreenia, jonka keskimääräinen konsentraatio tulevassa vedessä oli 0,010 µg/l. Puhdistamoilla, joissa oli käytössä yhdistetty kemiallinen ja biologinen prosessi, oli PAH-reduktio 94 - 100 %. Pelkästään kemiallisella prosessilla PAH-yhdisteitä poistui 61 - 78 % ja mekaanisella prosessilla 25 - 26 %. (Vogelsang et al. 2006)

Kreikkalaisella puhdistamolla tutkittiin 16:n PAH-yhdisteen pitoisuuksia useasta kohtaa laitoksen vesilinjaa. Eri PAH-yhdisteitä poistui jätevedestä 28 - 67 % primäärivaiheessa, < 1 - 61 % sekundaarivaiheessa ja 37 - 89 % koko prosessissa. Klooridesinfektointi ei vaikuttanut merkittävät PAH-yhdisteiden poistoon. PAH-yhdisteiden reduktion havaittiin olevan parhaimmillaan kylmän sään periodina ja heikoimmillaan lämpimän sään aikaan. (Manoli & Samara 2007)

Ranskalaisella puhdistamolla tutkittiin mm. 16:n PAH-yhdisteen pitoisuuksia useasta kohdasta käsittelyprosessia. Puhdistamolle tulevan jäteveden PAH-yhdisteistä 37 % oli liukoisessa muodossa ja loput sitoutuneena kiintoaineeseen. PAH-yhdisteitä oli suurimpina konsentraatioina tulevassa jätevedessä talvella, jolloin asuintalojen lämmitys oli toiminnassa. Tällöin PAH-pitoisuudet oli 10 - 20 -kertaisia kesän pitoisuuksiin nähden. (Blanchard et al. 2004)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin mm. PAH-yhdisteiden pitoisuuksia eri tyyppisten alueiden jätevesistä havaittiin, että asuinalueiden jätevesissä havaittiin PAH-yhdisteitä, tyypillisesti naftaleenia, asenaftaleenia, fluoreenia, fenantreenia, fluoranteenia ja pyreenia. Alueella, jolla oli kevyttä teollisuutta, PAH-yhdisteiden pitoisuudet jätevedessä olivat hieman korkeampia. (Rule et al. 2006)

Neljältä suomalaiselta puhdistamolta (Espoo, Jyväskylä, Virrat, Toivakka) tutkittiin mm. PAH-yhdisteiden pitoisuuksia tulevassa ja lähtevässä jätevedessä sekä lietteessä. PAH-yhdisteitä oli pieninä konsentraatioina ($< 0,05 - 3,40 \mu\text{g/l}$) Espoon, Jyväskylän ja Virtojen tulevassa jätevedessä, mutta Toivakan tulevassa vedessä niitä ei havaittu. Yleisimmät PAH-yhdisteet jätevesissä olivat naftaleeni, fenantreeni, fluoranteeni ja pyreeni. Käsitellyissä jätevesissä ei PAH-yhdisteitä tyypillisesti ollut. Samoja PAH-yhdisteitä oli Espoon puhdistamon käsittelemättömässä ja Virtojen käsitellyssä lietteessä. (Marttinen et al 2003a)

Kiinalaisessa tutkimuksessa, jossa tutkittiin mm. 16:n PAH-yhdisteen pitoisuuksia 11 puhdistamon lietteissä, vaihtelivat niiden pitoisuudet välillä $1,4 - 33 \text{ mg/kg}$ k.a. 64 % lietenäytteistä ylittyi hyväksytty raja-arvo $6,0 \text{ mg/kg}$ k.a. Eri puhdistamojen lietteissä vaihtelivat merkittävimmät PAH-yhdisteet, mutta yleisimmin havaitut olivat fenantreeni, antraseeni ja fluoranteeni. (Cai et al. 2007)

Primääri- ja sekundaarilietteen sekä käsitellyn lietteen 16:n PAH-yhdisteen pitoisuudet analysoitiin espanjalaisessa tutkimuksessa. Yleisimmät PAH-yhdisteet olivat pyreeni, bentso[g,h,i]peryleeni, naftaleeni ja fenantreeni. PAH-yhdisteitä oli yhteensä eniten primäärilietteessä, jonka konsentraation vaihteluväli oli $1945 - 10100 \text{ ng/g}$ k.a. Suurimmat PAH-pitoisuudet analysoitiin kesällä, minkä katsottiin johtuvan liikenteen määrän kasvusta. (Villar et al. 2006)

Italialaisella puhdistamolla analysoitiin 16:n PAH-yhdisteen pitoisuudet useassa kohtaa prosessia ja eri paikoista puhdistamolle tulevasta jätevesistä. Suurin μPAH -konsentraatio oli voimalaitoksen esikäsitellyssä jätevedessä ($4,62 \mu\text{g/l}$) käsitellyn jäteveden μPAH -konsentraation ollessa $1,12 \mu\text{g/l}$. PAH-yhdisteiden hydrofobisten ominaisuuksien vuoksi niitä oli hyvin pieninä pitoisuuksina suodatetuissa vesifaaseissa. Valtaosa PAH-yhdisteistä sitoutui kiintoaineeseen. Sekundaarilietteen ja stabiloidun lietteen μPAH -pitoisuudet vaihtelivat välillä $1,26 - 1,44 \text{ mg/kg}$. (Busetti et al. 2006)

Kuudella kiinalaisella puhdistamolla tutkittiin lietteestä 16:n PAH-yhdisteen pitoisuudet, jotka vaihtelivat välillä $2467 - 25923 \mu\text{g/kg}$ k.a. Yhdellä puhdistamoista bento(a)pyreenin konsentraatio oli niinkin korkea kuin $6,1 \text{ mg/kg}$. (Dai et al. 2007)

Kuuden Kataloniassa sijaitsevan puhdistamon lietteiden kertainäytteistä analysoidut 16:n PAH-yhdisteen yhteispitoisuudet vaihtelivat välillä $1,13 - 5,52 \text{ mg/kg}$. (Pérez et al. 2001)

Yhdyskunta- sekä teollisuusjätevedenpuhdistamoiden lietteistä analysoitiin mm. PAH-yhdisteiden pitoisuuksia Kreikassa. Yhdyskuntapuhdistamon 13:n PAH-yhdisteen yhteenlaskettu pitoisuus oli $7,52 \pm 0,39 \mu\text{g/g}$ k.a. ja teollisuuspuhdistamon $1,10 \pm 0,12 \mu\text{g/g}$ k.a. (Mantis et al. 2005)

9.3

Näytteenotto

PAH-yhdisteiden analysoimiseksi otettiin kreikkalaisella puhdistamolla viitenä peräkkäisenä vrk:na 24 h kokoomanäytteet manuaalisesti siten, että vesinäytteet otettiin joka kuudes tunti ja ne sekoitettiin vuorokauden kokoomanäytteiksi. Näytteitä otettiin tulevasta, esiselkeytyksestä lähtevästä, jälkiselkeytyksestä lähtevästä ja klooridesinfioinnista lähtevästä jätevedestä. Näytteet kerättiin liuottimella huuhdottuihin tummiin lasipulloihin, joissa oli Teflon-korkit ja jotka sisälsivät 65 ml 37

% formaldehydiä. Näytteet kuljetettiin viilennettyinä laboratorioon ja uutettiin 48 h sisällä. (Manoli & Samara 2007)

Kreetan saaren kahdelta suurelta jätevedenpuhdistamolta kerättiin kertonäytteet käsittelystä jätevedestä viiden pienen molekyylipainon omaavan PAH-yhdisteen analysoimiseksi tutkimuksessa, jossa kehitettiin analyysimenetelmiä. Näytteet kerättiin tummiin 250 ml Pyrex-lasiastioihin ja säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa analyysiin asti. Analyysi tapahtui 48 h sisään näytteenotosta. (Charalabaki et al. 2005)

Pariisilaiselta puhdistamolta otettiin automaattisella näytteenottimella kolmena peräkkäisenä päivänä 24 h kokoomanäytteet puhdistamolle tulevasta ja käsittelystä jätevedestä mm. PAH-yhdisteiden analysoimiseksi. Lisäksi otettiin kertonäytteistä esiselkeytys-, ilmastus- ja jälkiselkeytysaltaista sekä lietenäytteitä aktiivi-, primääri- ja sekundaarilietteistä sekä yhdistetystä lietteestä ennen mädätystä ja käsittelystä lietteestä. Käsittelystä lietteestä kerättiin näytteet 21 päivää myöhemmin, jolloin näyte vastasi analysoitua vesinäytettä lietteenkäsittelyprosessin viipymäaika huomioiden. (Blanchard et al. 2004)

Vesinäytteitä kerättiin jätevedenpuhdistamolle eri paikoista tulevasta vedestä (teollisuus- ja asuma-alueilta sekä kaupungin keskustasta) sekä kuudelta peräkkäiseltä vuorokaudelta puhdistamolle sisään tulevasta vedestä. Näytteistä analysoitiin useiden vesipuitteiden prioriteettiaineiden, mm. PAH-yhdisteiden pitoisuudet. Näytteet olivat kokoomanäytteitä (400 ml/h) 10 l:n lasiastioihin, jotka oli huuhdeltu hapolla, liottimella ja ionivaihdetulla vedellä. (Rule et al. 2006)

Kiinalaisilta jätevedenpuhdistamoilta kerättiin lietenäytteet orgaanisten haitta-aineiden, mm. PAH-yhdisteiden, analysoimiseksi. Kertonäytteet säilöttiin puhdistettuihin alumiinisäiliöihin kuljetusta varten, ja lietenäytteet kuivattiin huoneenlämmössä. Näytteet jauhettiin siten, että partikkelit menivät 1 mm seulan läpi, minkä jälkeen ne säilytettiin jäädytettynä analysointiin asti. (Cai et al. 2007)

Neljällä suomalaisella puhdistamolla kerättiin vesi- ja lietenäytteitä mm. PAH-pitoisuuksien määrittämiseksi. Puhdistamoille tulevasta vedestä otettiin 24 h virtaamapainotteiset kokoomanäytteet ohjelmoidulla näytteenottimella, joka otti näytteen 15 min välein. Käsittelystä jätevedestä ja lietteestä otettiin vuorokauden aikana manuaalisesti kolme kertonäytettä, jotka yhdistettiin vuorokausinäytteeksi. Näytteenottoastiat olivat lasisia ja letkut valmistettu HDPE:sta. Näytteet säilöttiin pakastettuina -20 ° C:ssa analyysiin asti. Osa näytteistä suodatettiin partikkelikokojakauksen määrittämiseksi. (Marttinen et al. 2003a)

Norjalaisilla puhdistamoilla kerättiin 7 – 10 vrk:n kokoomavesinäytteet automaattisilla näytteenottimilla mm. PAH-yhdisteiden analysoimiseksi 10 l lasiastian, joka pidettiin näytteenoton ajan 4 ° C:ssa. Näytteenotto pyrittiin suorittamaan kuivan sään vallitessa. Näytteiden pH säädettiin arvoon 2, ja ne säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa analysointiin asti. (Vogelsang et al. 2006)

Espanjalaisen puhdistamon primääri- ja sekundaarilietteistä sekä mädätetystä lietteestä otettiin näytteet 16:n PAH-yhdisteen analysoimiseksi. Primääri- ja sekundaarilietteistä kerättiin 250 ml näyte kahdesti viikossa kuukauden ajan stabilointiyksikköoperaatiota lähimpänä olleesta paikasta. Näytteet säilytettiin jäädytettynä analyysiin asti. Mädätetystä lietteestä otettiin 1000 ml näyte kerran kuukaudessa. Pitkän mädätysviipymääajan (30 - 40 d) vuoksi tämän katsottiin olevan riittävän edustava. Ennen analyysiä käsitelty liete kuivattiin uunissa 40 ° C:ssa ja jauhettiin liete partikkeleihin, jotka menivät 1 mm seulan läpi. Näyte säilytettiin 4 ° C:ssa analysointiin saakka. (Villar et al. 2006)

Kataloniassa kerättiin kuuden puhdistamon lietteistä kertonäytteistä, joiden 16:n PAH-yhdisteen pitoisuudet analysoitiin. Joiltain puhdistamoista otettiin useampi näyte eri ajankohtina, toisilta vain yksi. Näytteet otettiin lasiastioihin, jotka säilytettiin pakastettuina (-20 ° C) analyysiin asti. (Pérez et al. 2001)

Kuudella kiinalaisella puhdistamolla kerättiin lietenäytteet mm. PAH-pitoisuuksien analysoimiseksi. Kultakin puhdistamolalta otettiin kahteen kertaan viiden kg:n näyte suotonauhapuristimen jälkeen. 500 g näytettä kylmäkuivattiin 48 h ajan, jauhettiin seulan läpi ja säilytettiin 4 ° C:ssa analysointiin saakka. (Dai et al. 2007)

Italialaisella puhdistamolla otettiin kertaanäytteitä seitsemästä eri pisteestä 16:n PAH-yhdisteen analysoimiseksi. Näytteitä otettiin (1) urbaanin asuinalueen jätevedestä, (2) esi-käsitellystä voimalaitoksen teollisuusjätevedestä, (3) esikäsitellystä petrokemian laitoksen jätevedestä, (4) sekundaarilietteen tiivistyksen rejektivedestä, (5) sekundaarilietteestä, (6) stabiloidusta lietteestä sekä (7) käsitellystä jätevedestä. Nestemäiset näytteet säilytettiin tummissa lasipulloissa 4 ° C:ssa uuttoon asti. Kiintoaine erotettiin vesifaasista suodattamalla nestemäiset näytteet 0,7 µm lasikuitufiltterin läpi. Filtterit pakastettiin (- 40 ° C), kylmäkuivattiin, punnittiin ja säilytettiin pimeässä alumiinifoliossa 4 ° C:ssa. Lietenäytteet homogenisoitiin, kylmäkuivattiin ja varastoitettiin tummissa purkeissa 4 ° C:ssa uuttoon asti. Analyyseissa ja näytteenotossa tarvittavat lasitavarat puhdistettiin *n*-heksaanilla, 2-propanolilla sekä Milli-Q-vedellä, minkä jälkeen niitä kuivattiin 12 h 80 ° C:ssa. (Buseti et al. 2006)

Kreikkalaiselta yhdyskunta- sekä teollisuusjätevedenpuhdistamolalta otettiin kertaanlietenäytteet mm. 13:n PAH-yhdisteen analysoimiseksi. Näytteet kerättiin liuottimella huuhdottuihin ruskeisiin lasipurkkeihin, joissa oli Teflon-korkit, ja ne pidettiin viileässä (4 ° C) prosessointiin asti. Lietenäytteet kylmäkuivattiin ennen kemiallisia analyyseja. (Mantis et al. 2005)

10 Ftalaatit (DEHP, DBP, BBP)

10.1

Yleistä

Ftalaatit ovat ryhmä ei-halogenoituja orgaanisia yhdisteitä. Niitä ovat mm. di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP), dibutyyliftalaatti (DBP) ja butyylibentsyyliftalaatti (BBP). Ftalaatteja esiintyy ympäristössä maailmanlaajuisesti. Ne ovat toksisia leville ja suuret pitoisuudet ovat aikaansaaneet hormonaalisia häiriöitä koe-eläimille. Selkärangkaisissa ftalaatit metaboloituvat niin nopeasti, etteivät ne akkumuloidu niiden elimistöön mainittavissa määrin. (Bernes 1998)

Ftalaatteja käytetään mm. pehmennysaineina muoveissa (erityisesti PVC:ssä) sekä lisäaineina maaleissa, liimoissa ja musteissa. (Aparicio et al. 2007)

10.2

Tutkimustuloksia

Suomenojan puhdistamon eri prosessivaiheiden veden ja lietteen DEHP-pitoisuuksia tutkittiin. Keskimäärin 94 % puhdistamolle tulevan veden sisältämästä DEHP:sta poistui prosessissa pääosin ko. yhdisteen sitoutuessa primääri- ja sekundaarilietteisiin. Keskimäärin 29 % DEHP:sta poistui biologisesti nitrifikaatio-denitrifikaatioprosessissa aktiivilietealtaissa. 32 % em. yhdisteestä poistui lietteen anaerobisessa mädätysprosessissa ja 32 % jäi käsiteltyyn lietteeseen vedenpoiston jälkeen. Keskimäärin 88 % DEHP:sta havaittiin olevan kiintoainefaasissa. Puhdistamolle tulevan veden DEHP-konsentraatio oli välillä 98 - 122 µg/l ja muiden yksittäisen ftalaattien konsentraation ollessa pienempiä kuin 5 µg/l. Käsitellyn jäteveden DEHP-konsentraatio oli keskimäärin 6 µg/l. Käsitellyn lietteen DEHP-konsentraatio oli välillä 160 - 166 µg/g k.a. Puhdistamon sisäisen lietteenkäsittelyn rejektivesistä tulevan DEHP-kuorman todettiin voivan olla merkittävä. (Marttinen et al. 2003b)

Neljältä suomalaiselta puhdistamolta (Espoo, Jyväskylä, Virrat, Toivakka) tutkittiin mm. ftalaattipitoisuuksia ja niiden sitoutumista eri kokosiin partikkeleihin. Puhdistamoille tulevan jäteveden DEHP-konsentraatio vaihteli välillä 28 - 122 µg/l, muiden ftalaattien konsentraatio oli yleensä alle 17 µg/l. DEHP-konsentraation havaittiin olevan samalla tasolla puhdistamoilla, joille tuli kotitalouksien jätevettä sekä sadevettä, kuin puhdistamoilla, joille tuli myös teollisuusjätevettä ja kaatopaikan suotovesiä. Valtaosa DEHP:sta (71 - 84 %) oli sitoutunut partikkeleihin, joiden koko oli 0,1 - 41 µm. 10 - 27 % siitä oli sitoutunut 41 µm suurempiin partikkeleihin ja alle 6 % pienempiin partikkeleihin kuin 0,1 µm. (Marttinen et al 2003a)

Kiinalaisessa tutkimuksessa, jossa tutkittiin mm. ftalaattipitoisuuksia 11 puhdistamon lietteissä, oli DEHP selvästi yleisin ftalaatti. Ftalaattien kokonaispitoisuudet vaihtelivat välillä 11 - 114 mg/kg k.a. (keskiarvo 30 mg/kg k.a.) ja DEHP:n välillä

6,6 - 108 mg/kg k.a. (keskiarvo 21 mg/kg k.a.). DEHP:in osuus ftalaattien kokonaispitoisuudesta eri puhdistamojen lietteissä vaihteli välillä 24 - 95 %. BBP:n keskiarvopitoisuus oli 3,9 mg/kg k.a. ja DBP:n 1,3 mg/kg k.a. (Cai et al. 2007)

Tutkittaessa ftalaattien poistoa tanskalaisella puhdistamolla havaittiin käsittelyprosessin poistavan 91 - 93 % tulevan jäteveden sisältämistä ftalaateista. DEHP:n konsentraatio käsitellyssä jätevedessä oli 4,92 µg/l, BBP:n 3,13 µg/l ja DBP:n 2,38 µg/l. Lietteen DEHP:n konsentraatio puolestaan oli 67,18 mg/kg k.a., BBP:n 3,41 mg/kg k.a. ja DBP:n 1,19 mg/kg k.a. Tulevan jäteveden DEHP:sta 95,6 % oli sitoutunut partikkeleihin, joiden koko oli > 0,7 µm, käsitellyn veden vastaava luku oli 90,3 %. (Roslev et al. 2007)

Neljän eri puhdistamon jätevedenpuhdistusprosessien eri vaiheiden lietteiden DEHP-pitoisuuksia tutkittiin Espanjassa. Primäärilietteiden DEHP-konsentraatiot vaihtelivat välillä 47,13 - 410,75 mg/kg k.a., sekundaarilietteiden 122,09 - 429,00 mg/kg k.a. ja mädätetyn lietteen 52,37 - 1651,85 mg/kg k.a. EU:n lietedirektiivin raja-arvoksi on suunniteltu arvoa 100 mg/kg k.a., mihin nähden osa lieteistä sisälsi huomattavan suuria pitoisuuksia DEHP:a. (Aparicio et al. 2007)

Ruotsalaisessa tutkimuksessa analysoitiin seitsemän puhdistamon vuoden '04 lietenäytteistä ja kahdeksan puhdistamon vuoden '05 näytteistä mm. ftalaattien pitoisuuksia. DEHP-pitoisuuksien vaihteluväli näytteissä oli 34 - 220 mg/kg k.a., DBP-pitoisuuksien < 0,10 - < 3,2 mg/kg k.a. ja BBP-pitoisuuksien < 0,045 - < 0,68 mg/kg k.a. (Haglund & Olofsson 2006)

Tutkimuksessa, jonka tarkoitus oli kehittää analyysimenetelmiä ftalaattipitoisuuksien määrittämiseksi suodatetuista jätevesinäytteistä, tutkittiin usean puhdistamon tulevaa ja käsiteltyä jätevettä. Tulevan veden DBP-pitoisuudet vaihtelivat välillä 6,6 - 62 µg/l ja DEHP-pitoisuudet välillä 1,1 - 2,9 µg/l. BBP-pitoisuudet olivat valtaosassa näytteistä alle määritysrajan samoin kuin käsitellyn jäteveden näytteiden pitoisuudet kaikkien em. yhdisteiden osalta. (López-Jiménez et al. 2005)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin mm. DEHP:n pitoisuuksia eri tyyppisten alueiden jätevesistä havaittiin, että uuden asuinalueen jätevesissä DEHP-pitoisuus (57 µg/l) oli yli viisinkertainen vanhan asuinalueen jätevesien pitoisuuteen (9,2 µg/l) nähden. Kaupungin keskustan jätevesien pitoisuus oli noin 20 µg/l. (Rule et al. 2006)

10.3

Näytteenotto

Lietenäytteet kiinalaisilta jätevedenpuhdistamoilta kerättiin orgaanisten haitta-aineiden, mm. ftalaattien, analysoimiseksi. Kertanäytteet säilöttiin puhdistettuihin alumiinisäiliöihin kuljetusta varten, ja lietenäytteet kuivattiin huoneenlämmössä. Näytteet jauhettiin siten, että partikkelit menivät 1 mm seulan läpi, minkä jälkeen ne säilytettiin pakastettuina analysointiin asti. (Cai et al. 2007)

Tanskalaiselta puhdistamolalta kerättiin 3 - 5 vuorokautena 24 h virtaamapainotteiset kokoomanäytteet tulevasta ja käsitellystä jätevedestä ftalaattipitoisuuksien analysoimiseksi. Myös ilmastusaltaista ja lietteestä vedenpoiston jälkeen otettiin näytteitä. Näytteenotto tapahtui kuivan sääjakson vallitessa. (Roslev et al. 2007)

Espoon Suomenojan puhdistamolalta otettiin kolmena peräkkäisenä vuorokautena useasta kohdasta prosessia näytteitä DEHP-analyysijä varten. Näytteitä kerättiin puhdistamolle sisään tulevasta vedestä, esiselkeytyksestä lähtevästä vedestä, jälkiselkeytyksestä lähtevästä vedestä, sekundaarilietteestä, yhdistetystä primääri- ja sekundaarilietteestä, käsitelystä lietteestä sekä lietteenkäsittelyn rejektivesistä. Vuorokauden aikana kerättiin manuaalisesti neljä osanäytettä suurimman ja pienimmän virtaaman aikaan. Osanäytteet yhdistettiin vuorokausinäytteiksi siten, että kunkin

osanäytteen tilavuus oli suhteessa sen ottamisen aikaiseen virtaamaan. Näytteet kerättiin heksaanilla pestyihin lasipulloihin. Koska hydraulinen viipymäaika puhdistamolla oli 24 h, jälkiselkeytyksestä lähtevän veden sekä lietteiden näytteenotto aloitettiin 1 vrk myöhemmin kuin puhdistamolle sisään tulevan veden ja esiselkeytyksestä lähtevän veden näytteenotto. (Marttinen et al. 2003b)

Suomalaisilta puhdistamoilta kerättiin vesi ja lietenäytteitä mm. ftalaattipitoisuuksien määrittämiseksi. Puhdistamoille tulevasta vedestä otettiin 24 h virtaamapainotteiset kokoomanäytteet ohjelmoidulla näytteenottimella, joka otti näytteen 15 min välein. Käsitellystä jätevedestä ja lietteestä otettiin vuorokauden aikana manuaalisesti kolme kertanäytettä, jotka yhdistettiin vuorokausinäytteeksi. Näytteenottoastiat olivat lasisia ja letkut valmistettu HDPE:sta. Näytteet säilöttiin pakastettuina – 20 ° C:ssa analyysiin asti. Osa näytteistä suodatettiin partikkelikokojakauman määrittämiseksi. (Marttinen et al. 2003a)

Sevillan jätevedenpuhdistamojen primääri- ja sekundaarilietteistä sekä mädätettyä lietteestä otettiin kahdesti näytteitä mm. niiden DEHP-pitoisuuksien analysoimiseksi. Lietenäytteet kerättiin lasipulloihin, jotka säilytettiin jäädytettynä analyysieihin saakka. (Aparicio et al. 2007)

Ruotsissa analysoitiin puhdistamojen lietenäytteistä mm. ftalaattien pitoisuuksia. Kokoomanäytteet kerättiin arkipäivänä normaalin virtaaman aikana ja normaalin sääperiodin jälkeen. Näytteenotto tapahtui yksi tunti sen jälkeen, kun käsitellystä liete oli kulkenut läpi vedenpoistoyksikköoperaation. Tutkimuksessa käytettiin tiettyä näytteenottovälineistöä ja –metodiikkaa, ja näyte jaettiin osanäytteisiin eri analyysejä sekä näytepankissa säilytystä varten. Näytteet säilytettiin pakastettuina. (Haglund & Olofsson 2006)

Usealta espanjalaiselta jätevedenpuhdistamolta kerättiin näytteet niille tulevasta ja käsitellystä jätevedestä tutkimuksessa, jossa kehitettiin menetelmää ftalaattien analysoimiseksi. Näytteet kerättiin asetonilla puhdistettuihin valolta suojattuihin lasiastioihin. Vesinäytteet suodatettiin µm filterin läpi kiintoaineen poistamiseksi. Näytteiden pH säädettiin arvoon 2 ja ne säilytettiin 4 ° C:ssa analyysiin asti. (López-Jiménez et al. 2005)

Vesinäytteitä kerättiin jätevedenpuhdistamolle tulevista eri vesistä (teollisuus- ja asuma-alueilta sekä kaupungin keskustasta) sekä kuudelta peräkkäiseltä vuorokaudelta puhdistamolle sisään tulevasta vedestä. Näytteistä analysoitiin useiden vesipuitteiden prioriteettiaineen, mm. DEHP:n pitoisuudet. Näytteet olivat kokoomanäytteitä (400 ml/h) 10 l:n lasiastioihin, jotka oli huuhdeltu hapolla, liuotimella ja ionivaihdetulla vedellä. (Rule et al. 2006)

10.4

Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Puhdistamolle tulevassa jätevedessä olevasta DEHP:sta 78 % sitoutuu lietteeseen Simple Treat -mallin mukaan (taulukko 5). 15 % yhdisteestä hajoaa käsittelyprosessissa ja noin 7 % on vielä jäljellä käsitellyssä jätevedessä. DEHP:in ilmaan haihtuminen käsittelyn aikana on olematonta. (EU-RAR 2001)

Simple Treat -mallien mukaan puhdistamolle tulevan veden sisältämästä DBP:sta ja BBP:sta yli puolet biohajoaa käsittelyn aikana. Noin kolmannes näistä sitoutuu lietteeseen ja 9 % molemmista pääsee purkuvesistöön käsitellyn jäteveden mukana. Kumpakaan ei haihdu lainkaan ilmaan. (EURAR 2004a, EU-RAR 2004b)

Taulukko 5. DEHP:n, DBP:n ja BBP:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallien mukaan (EU-RAR 2001, EU-RAR 2004a, EU-RAR 2004b)

Aine	Sitouminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
DEHP	78 %	15 %	0,2 %	6,8 %
DBP	33 %	58 %	0 %	9 %
BBP	34 %	57 %	0 %	9 %

11 Lyhyt- ja keskipitkäketjuiset klooratut parafiinit (SCCP, MCCP)

11.1

Yleistä

Klooratut parafiinit ovat kemiallisia aineita, jotka on valmistettu suoraketjuisia parafiineja tai alkaaneja klooraamalla. Ne jaetaan usein ryhmiin lähtöaineen ketjun pituuden ja lopputuotteen klooripitoisuuden mukaan. Kolme pääryhmää ovat: lyhytketjuiset (SCCP), keskipitkäketjuiset (MCCP) ja pitkäketjuiset klooratut parafiinit (LCCP).

SCCP-yhdisteet (C_{10-13}) luokitellaan sekä ympäristölle vaarallisiksi että terveydelle haitallisiksi aineiksi. Ne hajoavat hitaasti ympäristössä ja kertyvät mm. kaloihin ja simpukoihin. SCCP-yhdisteet ovat EU:n vesipuitedirektiivin prioriteettiaineistalla ja ne ovat myös karsinogeenisia. SCCP-yhdisteiden PNEC-arvo (predicted no effect concentration) pintavesissä on 0,5 µg/l. (Koskinen et al. 2005, Økland et al. 2005, Anon. 2005g)

MCCP-yhdisteet (C_{14-17}) sen sijaan luokitellaan ympäristölle vaarallisiksi, mutta ei terveydelle haitallisiksi. Ne hajoavat hitaasti ympäristössä, biokertyvät ravintoketjussa ja ovat toksisia joillekin vesieläimille. MCCP-yhdisteiden mahdollisesta karsinogeenisuudesta ei ole varmuutta. MCCP-yhdisteiden käyttö on lisääntynyt SCCP-yhdisteiden käytön vähentämisen myötä. (Järnberg et al. 2005, Økland et al. 2005)

SCCP-yhdisteitä käytetään Suomessa mm. palonestoaineissa, muoveissa, maaleissa, lakoissa, suojaväreissä, painoväreissä, nahkatuotteiden käsittelyssä, öljyjen lisäaineena, kumin valmistuksessa sekä metallien pintakäsittelyssä (Koskinen et al. 2005).

11.2

Tutkimustuloksia

Tsekkiläisessä tutkimuksessa analysoitiin mm. viidestä puhdistamolietenäytteestä SCCP- ja MCCP-pitoisuuksia. SCCP-yhdisteiden konsentraatio vaihteli välillä 205 - 396 ng/g ja MCCP-yhdisteiden välillä 804 - 2301 ng/g. (Puišbylová et al. 2006)

Kolmen tokiolaisen puhdistamon tulevan ja käsitellyn jäteveden SCCP-yhdisteiden pitoisuuksia tutkittiin osana laajempaa riskinarviointitutkimusta. Puhdistamolle tulevan veden SCCP-konsentraation vaihteluväli oli 220 - 360 ng/l ja käsitellyn jäteveden 16 - 36 ng/l. (Iino et al. 2005)

Neljän yhdyskuntajätevedenpuhdistamon ja yhden teollisuuspuhdistamon mädätettyjen lietteiden SCCP-pitoisuudet analysoitiin Ruotsissa. Yhdyskuntapuhdistamoilla prosessoidun lietteen SCCP-pitoisuus vaihteli välillä 0,23 - 0,30 µg/g k.a. Teollisuuspuhdistamon lietteen SCCP-konsentraatio oli 1,2 µg/g k.a., mikä on selvästi suurempi kuin yhdyskuntapuhdistamoiden lietteiden pitoisuudet. (Järnberg et al. 2005)

Mm. SCCP ja MCCP-pitoisuudet analysoitiin 14 brittiläisen puhdistamon lietteistä. SCCP-pitoisuuksien vaihteluväli oli 7 - 200 µg/mg k.a. ja keskiarvo 42 µg/mg k.a. MCCP-pitoisuus lietenäytteissä vaihteli välillä 30 - 9700 µg/mg k.a. ja sen keskiarvo oli 1800 µg/mg k.a. (Stevens 2003)

11.3

Näytteenotto

Tsekkissä otettiin puhdistamolietenäytteitä, joista analysoitiin SCCP- ja MCCP-pitoisuuksia. Näytteenotosta ei ole raportoitu tarkemmin, mutta näytteet kuljetettiin laboratorioon lasiastioissa ja ilma kuivattiin huoneenlämpötilassa. Kuivat näytteet homogenisoitiin ennen uuttamista. (Příbylová et al. 2006)

Viiden ruotsalaisen puhdistamon mädätetyistä lietenäytteistä analysoitiin kloorattujen parafiinien pitoisuuksia laajassa screening-tutkimuksessa. Näytteenotto- ja näytteenkäsittelymetodeja ei raportissa kuitenkaan kuvattu. (Järnberg et al. 2005)

14:ltä britannialaiselta puhdistamolta otettiin kertaanäytteet mädätetystä lietteestä mm. SCCP- ja MCCP-pitoisuuksien analysoimiseksi. 5 l näyte kerättiin HDPE-säiliöön, säilytettiin 4 ° C:ssa ja sentrifugoitiin. Nestemäinen jae kaadettiin pois ja jäljelle jäänyt kiintoaine säilytettiin pakkasessa 0,5 l ilmatiiviissä lasipurkeissa. (Stevens et al. 2003)

11.4

Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Simple treat -mallien mukaan puhdistamolle tulevassa jätevedessä olevista SCCP- ja MCCP-yhdisteistä 93 % sitoutuu lietteeseen ja 7 % päätyy purkuvesistöön käsitellyn jäteveden mukana (taulukko 6). Ko. yhdisteitä ei biohajoa eikä haihdu ilmaan puhdistamolla käsittelyn aikana. (EU-RAR 1999, EU-RAR 2002c)

Taulukko 6. SCCP- ja MCCP-yhdisteiden jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallien mukaan (EU-RAR 1999, EU-RAR 2002)

Sitoutuminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
93 %	0 %	0 %	7 %

12 Polyklooratut naftaleenit (PCN)

12.1

Yleistä

Polykloorattujen naftaleenien (PCN) mahdollisia kongeneereja on olemassa yhteensä 75. Jotkin kongeneereista käyttäytyvät dioksiinien lailla ja niiden toksisuusarvot ovat samankaltaisia kuin koplanaaristen PCB-yhdisteiden. Useimmat PCN-kongeneereista hajoavat suhteellisen helposti, mutta muutamia löydetään yleisesti elävistä organismeista ja ne vaikuttavat olvan hyvin pysyviä yhdisteitä. (Thornton et al. 2001, Bernes 1998)

PCN-yhdisteitä on käytetty mm. muuntaja- ja kondensaattoriöljyissä, palonestoaineina, muovin ja kumin lisäaineina, öljyjen lisäaineina, sienimyrkkyinä, tiivisteiden pehmittiminä sekä tekstiilien ja papereiden viimeistelyssä. Niiden tuottaminen on lopetettu USA:ssa vuonna 1977 ja Länsi-Euroopassa 80-luvun puolella välissä. Mahdollisia polykloorattujen naftaleenien päästölähteitä Suomessa ovat kaatopaikkojen suotovedet sekä haihtuminen käytössä olevista tai käytöstä poistetuista laitteista. (Koskinen et al. 2005, Thornton et al. 2001)

12.2

Tutkimustuloksia

35 PCN-kongeneerin pitoisuudet analysoitiin 14 brittiläisen puhdistamon lietteistä. Yhteensä 15 kongeneereista havaittiin lietenäytteistä ja kahdeksan eri kongeneeria oli jokaisessa näytteessä. PCN-yhdisteiden yhteenlasketun pitoisuuden vaihteluväli oli 50 – 190 µg/mg k.a. (Stevens et al. 2001, Stevens 2003)

12.3

Näytteenotto

Britannialaisilta puhdistamoilta otettiin kerta-äytteet mädätetystä lietteestä mm. PCN-pitoisuuksien analysoimiseksi. 5 l näyte kerättiin HDPE-säiliöön, säilytettiin 4 ° C:ssa ja sentrifugoitiin. Nestemäinen jae kaadettiin pois ja jäljelle jäänyt kiintoaine laitettiin pakkaseen 0,5 l ilmatiiviissä lasipurkeissa. (Stevens et al. 2001, Stevens et al. 2003)

13 Tetrabromibisfenoli A (TBBPA)

13.1

Yleistä

Tetrabromibisfenoli A (TBBPA) on käytetyin bromattu palonestoaine maailmassa. Euroopassa käytetään 10 % maailmanlaajuisesti käytetystä TBBPA:sta. Sitä käytetään eniten epoksiharteissa, joiden kanssa TBBPA reagoi kemiallisesti. Kemiallisen reagoinnin vuoksi riski TBBPA:n leviämisestä ympäristöön hartsien kanssa käytettäessä on todennäköisesti pienempi. Joissain muoveissa TBBPA:ta käytetään lisäaineena, joka ei reagoi kemiallisesti, jolloin riski sen karkaamisesta ympäristöön on suurempi. (Remberger et al. 2002, Bernes 1998, Law et al. 2006)

TBBPA on toksinen ainakin joillekin vesistöissä eläville organismeille. Varsinaisesti mutageenisuutta, karsinogeenisuutta tai myrkyllisyyttä muille eläimille pitkäaikaisaltistuksen seurauksena ei ole pystytty osoittamaan, mutta lisätutkimusta tarvitaan edelleen. (Bernes 1998)

13.2

Tutkimustuloksia

Seitsemältä alankomaalaiselta ja viideltä britannialaiselta puhdistamolta analysoitiin mm. TBBPA-pitoisuudet tulevasta ja käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä. Lisäksi kolmelta irlantilaiselta puhdistamolta analysoitiin em. yhdisteen konsentraatio lietenäytteistä. Alankomaalaisten puhdistamoiden tulevan veden sisältämän kiintoaineen TBBPA-pitoisuudet vaihtelivat välillä < 6,9 µg/kg k.a. ja Britannialaisten välillä < 3,9 - 21,7 µg/kg k.a. Käsitellyn jäteveden pitoisuuksien vaihteluväli oli Alankomaissa < 3,1 - 63 µg/kg k.a. ja Britanniassa < 3,9 µg/kg k.a. Lietteen TBBPA-pitoisuudet Alankomaissa olivat välillä 2 - 600 µg/kg k.a., Britanniassa 15,9 - 112 µg/kg k.a. ja Irlannissa < 2,4 - 192 µg/kg k.a. Koska TBBPA on hydrofiilinen yhdiste, oli sitä britannialaisille puhdistamoille tulevassa jätevedessä enimmäkseen vesifaasissa (vaihteluväli 2,6 - 85 ng/l). (Morris et al. 2004)

Ruotsissa tutkittiin 22 yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteiden TBBPA-pitoisuuksia. Näiden pitoisuudet näytteissä vaihtelivat välillä n.d. - 450 ng/g k.a. Suurimmat TBBPA-pitoisuudet havaittiin puhdistamoilla, joille tulee elektroniikkateollisuuden jätevetä. (Öberg et al. 2002)

Laajassa screening-tutkimuksessa analysoitiin mm. neljän ruotsalaisen yhdyskuntajätevedenpuhdistamon mädätettyjen lietteiden TBBPA-pitoisuudet, joiden vaihteluväli oli 12 - 32 µg/kg k.a. Myös yhden puhdistamon primäärilietteen TBBPA-pitoisuus mitattiin. Sen arvo oli 38 µg/kg k.a., joka oli jonkin verran mädätetyn lietteen pitoisuutta (32 µg/kg k.a.) korkeampi. (Remberger et al. 2002)

Bromattujen palonestoaineiden ympäristöpitoisuuksia Euroopassa käsittelevässä review-artikkelissa referoidaan ruotsalaista tutkimusta, jossa määriteltiin mm. 50 puhdistamon lietenäytteiden TBBPA-pitoisuudet vuonna 2000. TBBPA:n keskiarvopitoisuus oli 40 µg/kg k.a., ja pitoisuuksien vaihteluväli < 4 - 180 µg/kg k.a. (Law et al. 2006)

13.3

Näytteenotto

Lietenäytteet, joista analysoidaan bromattuja palonestoaineita kuten TBBPA:a, tulee säilyttää ja kuljettaa pimeässä noin 4 ° C lämpötilassa. Esikäsittely on tarpeen suorittaa laboratoriossa välittömästi homogenisoimalla, jäädyttämällä ja kylmäkuivaamalla lietenäytteet. Tämän jälkeen näytteet jauhetaan ja siivilöidään. (Eljarrat & Barceló 2004)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin mm. TBBPA-pitoisuuksia eri matriiseissa, kerättiin näytteitä puhdistamoille tulevasta ja käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä Englannissa, Alankomaissa ja Irlannissa. Vesinäytteet (2,5 - 4 l) suodatettiin 0,45 µm polyvinyyliekkosuodattimen läpi, jotta saatiin analysoitua erikseen vesi- ja partikkelifaasien pitoisuudet. Suodatetut kiintoainepartikkelit sekä lietenäytteet kuivatettiin 50 ° C:ssa ennen uuttua. (Morris et al. 2004)

Espanjalaisessa tutkimuksessa, jossa kehitettiin samanaikaista uuttomenetelmää joillekin bromifenoleille ja halogenoiduille bisfenoleille, analysoitiin mm. yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteen TBBPA-pitoisuuksia. Lietenäytteet säilytettiin - 18 ° C:ssa ennen kylmäkuivausta. Näytteet seulottiin ja partikkelifraktio, jonka koko oli alle 300 µm kerättiin analysoitavaksi. (Blanco et al. 2006)

13.4

Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämästä TBBPA:sta valtaosa (81,5 – 91,3 %) sitoutuu käsittelyn aikana lietteeseen Simple Treat -mallin mukaan (taulukko 7). Purkuvesistöön päätyy 8,66 - 18,5 % TBBPA:sta käsitellyn jäteveden mukana.

Taulukko 7. TBBPA:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallin mukaan (EU-RAR draft 2005)

	Sitoutuminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
$K_{OC} = 49\,726 \text{ l/kg}$	81,5 %	0 %	$3,2 * 10^{-5} - 0,0012 \%$	18,5 %
$K_{OC} = 1\,000\,000 \text{ l/kg}$	91,3 %	0 %	$2,0 * 10^{-6} - 7,7 * 10^{-4} \%$	8,66 %

14 Lääke- ja kosmetiikka-aineet (PPCPs)

14.1

Yleistä

Lääke- ja kosmetiikka-aineita pääsee ympäristöön kuluttajien käytön sekä niiden tuotannon seurauksena. Niitä nimitetään yhteisellä lyhenteellä PPCPs (pharmaceuticals and personal care products). Kosmetiikkavalmisteista pysyvimpiä ympäristössä ovat hajusteina käytetyt myskiyhdisteet.

Lääkeaineita ja niiden metaboliitteja pääsee ympäristöön lähinnä ihmisten erityksen sekä jätevesien kautta. (Nikolaou et al. 2007)

Tieto lääkeaineiden ja niiden hajoamistuotteiden toksisista vaikutuksista eläville organismeille vesistöissä on toistaiseksi vähäistä. (Nikolaou et al. 2007)

Myskejä käytetään pääasiassa kuluttajatuotteissa (mm. hajusteina pesu-, puhdistus- ja huuhteluaineissa, ilmanraikastajissa, shampoissa, parfyymeissä ja muissa kosmetiikkatuotteissa, kalansyönteissä sekä savukkeissa). Tämän vuoksi valtaosa syntetisistä myskeistä päätyy ympäristöön jätevedenpuhdistamoiden kautta. (Mogenssen et al. 2004)

Biologinen hajoaminen ja sorptio ovat PPCP-aineiden poistumisen päämekanismit yhdyskuntajätevedenkäsittelyssä. (Ternes et al. 2004)

Lääkeaineiden eliminaatioon jätevedenkäsittelyssä vaikuttaa monet tekijät, mm. veden laimeus, raajan jäteveden lämpötila, hydraulinen viipymäaika, lieteikä ja prosessin konfiguraatio. (Vieno et al. 2007)

Sorptiokerroin K_d määrää sen kuinka suuri osa yhdisteestä sitoutuu lietteeseen ja kuinka suuri osa jää vesifaasiin. K_d määräytyy kussakin tapauksessa paitsi yhdisteen myös lietteen ominaisuuksien mukaan. Esimerkiksi myskeillä on korkea K_d , minkä vuoksi niiden pitoisuudet lietteissä ovat korkeita. (Ternes et al. 2004) Yhdisteiden, joiden K_d -arvot ovat alle 300 L kg^{-1} , sorptio sekundaarilietteeseen ei ole merkittävää (Joss et al. 2005).

Vesifaasissa olevien PPCP-aineiden analyysiin on menetelmiä enemmän kuin lietteestä määrittämiseen. Poseidon-projektissa kehitettiin analyysimenetelmät lietteestä estrogeeneille, antibiooteille, jodidulle varjoaineelle, happamille ja neutraaleille lääkeaineille sekä myskihajusteille. (Ternes et al. 2004)

14.2

Tutkimustuloksia

Suomen jätevesissä ja vesistöissä diklofenaakki- ja betsafibraatti-pitoisuudet ovat pienempiä ja ibuprofeeni-pitoisuudet suurempia kuin Keski-Euroopassa (Ternes et al. 2004).

Suomalaisessa tutkimuksessa analysoitiin viiden happaman lääkeaineen pitoisuudet seitsemältä puhdistamolta ja kolmesta vesistöstä, jonne käsitelty jätevesi johdetaan. Puhdistamoille tulevan jäteveden lääkepitoisuudet vastasivat hyvin kulu-tusprofiilia Suomessa. Vähintään kahta tutkituista lääkeaineista löydettiin jokaisella puhdistamolla käsitelystä jätevedestä. Suurin reduktio oli ibuprofeenilla ($92 \pm 8 \%$) ja pienin diklofenaakilla ($26 \pm 17 \%$). Ibuprofeenia oli kuitenkin selvästi havaittavissa useimmissa käsitellyn veden näytteissä, koska sen pitoisuus tulevassa jätevedessä oli suurin. (Lindqvist et al. 2005)

12 suomalaisella puhdistamolla tutkittiin kahdeksan lääkeaineen pitoisuuksien pientymistä jätevedessä puhdistusprosessin aikana. Lääkeaineet jaettiin niiden poistumisen mukaan neljään luokkaan: (a) ei poistumista: karbamatsepiini, (b) huono poistuminen ($< 40 \%$): metoprololi, (c) kohtalainen poistuminen ($40 - 80 \%$): asebutololi, atenololi, sotaloli sekä (d) tehokas poistuminen ($> 80 \%$): siprofloksasiini, norflok-sasiini, ofloksasiini. Tutkimuksessa havaittiin β -salpaajien poistumisen puhdis-tusprosessissa pienenevän huomattavasti sateisen jakson aikana. Yhdellä puhdistamolla käytössä ollut denitrifioiva biosuodoin jälkikäsitteilyoperaationa ei tutkimuksen mukaan juurikaan pienentänyt lääkeaineiden pitoisuuksia. (Vieno et al. 2007)

Yhdysvaltalaisella puhdistamolla tutkittiin 18 lääkeaineen pitoisuuksia. 16 tutki-tuista lääkeaineista havaittiin puhdistamolle tulevasta jätevedestä ja 10 käsitelystä vedestä. Lääkeaineiden pitoisuudet pienenevät merkittävästi käsittelyprosessissa. Pienimmät reduktioprosentit ($< 50 \%$) olivat fenytoiinilla ja diklofenaakilla. Myös ibuprofeenia ja naprokseenia oli käsiteltyssä jätevedessä huomattavina pitoisuuksina, vaikka niiden reduktiot olivat yli 90% . (Yu et al. 2006)

Viiden japanilaisen yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lääkeaineiden ja luonnon-listen estrogeenien pitoisuuksia tutkittiin. Puhdistamolle tulevassa jätevedessä suurimpia pitoisuuksia havaittiin aspiriinia, krotamitonia, ibuprofeenia, triklosaania ja dietyyli-toluamidia. Aspiriini, ibuprofeeni ja tymoli poistuivat tehokkaasti käsittely-prosessissa niiden reduktion ollessa yli 90% . Sen sijaan amidin tyyppiset lääkeaineet, ketoprofeeni ja neprokseeni poistuivat jätevedestä heikoiten (reduktio alle 50%). (Nakada et al. 2006)

Seitsemältä yhdysvaltalaiselta puhdistamolta analysoitiin 21 antibiootin pitoisuu-det biologiseen käsittelyreaktoriin tulevasta ja siitä lähtevästä jätevedestä. Biologisia yksikköoperaatioita puhdistamoilla oli aktiivilieteriaktori ja ilmastettu lammikko. Vesinäytteistä löytyi kuutta eri antibioottia ($1 - 5$ per puhdistamo): kahta sulfonami-dia sekä yhtä tetrasykliiniä, fluorokinolia, makrolidia ja trimetopriimia. Antibiootteja havaittiin $54,2 \%$ vesinäytteistä. (Karthikeyan & Meyer 2006)

Britannialaisen puhdistamon jätevedestä analysoitiin viittä lääkeainetta: ibuprofee-nia, parasetamolia, salbutamolia, mefenaamihappoa sekä propranololihydrokloridia. Näistä kaikkia muita paitsi propranololihydrokloridia havaittiin analyyseissä yli määritysrajan. Kaikkien analysoitujen lääkeaineiden poistotehokkuus prosessissa oli noin 90% . (Jones et al. 2007)

Espanjalaisella puhdistamolla tutkittiin kahden kosmetiikkaraaka-aineen, kahdek-san lääkeaineen ja kolmen hormonin pitoisuuksien muuttumista vedessä puhdis-tuksen eri vaiheissa. Näytteenottopisteitä oli yhteensä viisi. Hajusteiden reduktio oli $70 - 90 \%$, tulehduksenestolääkkeiden $40 - 65 \%$, antibioottien noin 60% ja 17 μ estra-dioli-hormonin noin 65% . (Carballa et al. 2004)

Kahdella sveitsiläisellä puhdistamolla tutkittiin seitsemän lääkeaineen ja kahden hajusteen pitoisuuksien muutoksia käsittelyn aikana. Lääkeaineiden biologinen ha-joaminen vaihteli huomattavasti (karbamatsepiini $< 10 \%$ ja ibuprofeeni $> 90 \%$). Hajusteet poistuivat pääasiassa sitoutumalla lietteeseen. Ionisoidun varjoaineen pi-toisuuden havaittiin vaihtelevan merkittävästi 1 vrk:n kokoomänäytteissä, mikä viittaa sen olevan peräisin epäsäännöllisesti pienestä määrästä pistelähteitä. (Joss et al. 2005)

12 kanadalaisella puhdistamolla toteutettiin laaja PPCP-aineiden pitoisuuksien tutkimus. Puhdistamoista kolme oli ilmastettu lammikoita ja loput konventionaalisia aktiivilietelaitoksia. Lääkeaineita analysoitiin 10, joista kolme (klofibrihappo, fenoprofeeni ja fenofibraatti) oli yhdenmukaisesti alle määritysrajan ja yhden analysoitavan aineen (salisyylihappo) tulokset olivat epäjohdonmukaisia. Suurimmat reduktiot lääkeaineista olivat ibuprofeenilla ja naprokseenilla (93 – 95 %). Samassa tutkimuksessa analysoitiin myös viiden polysyklisen myskin pitoisuuksia. Niiden reduktiot olivat välillä 37 – 65 %. Suurimmat konsentraatiot olivat HHCB:lla ja AHTN:lla. Tutkittujen estrogeenien reduktiot olivat korkeita. 17- μ -estradioli poistui lähes kokonaan tutkituissa prosesseissa, ja estronin reduktion mediaani oli suurempi kuin 80 %. (Lishman et al. 2006)

Etelä-korealaisessa tutkimuksessa analysoitiin mm. lääkeaineiden, hormonien ja kosmetiikkatuotteiden poistumista eri jätevedenkäsittelymenetelmin. Membraanibioreaktori osoittautui tehokkaaksi hormonien (estrioli, testosteroni, androstenedioni) ja tiettyjen lääkeaineiden puhdistuksessa, jolloin reduktio oli noin 99 %, mutta kaikkia lääkeaineita prosessi ei poistanut tehokkaasti. Käänteisosmoosi ja nanosuodatus poistivat jätevedestä kaikkia lääkeaineita tehokkaasti (reduktio > 95 %). Membraanien ja UV-säteilytyksikäsittelyn yhdistelmä ei parantanut puhdistustehoa. (Kim et al. 2007)

Pohjoismaisessa myski-screeningissä tutkittiin mm. puhdistamolietteen myskipitoisuuksia. Tutkimuksessa analysoitiin 27 lietenäytteestä eri Pohjoismaista kuuden polysyklisen myskin (DPMI, ADBI, AHDI, ATII, HHCB, AHTN) ja kolmen nitromyskin (myski-ksyleeni, myski-ketoni, myski-ambrette) pitoisuuksia. Lietteistä löytyi suuria pitoisuuksia polysyklisiä myskiyhdisteitä, mikä vahvistaa oletusta siitä, että myskiyhdisteet poistuvat jätevedestä pääasiassa adsorboitumalla lietteeseen. (Mogensen et al. 2004)

Kanadalaisessa tutkimuksessa analysoitiin synteettisten myskien pitoisuuksia jätevedessä sekä lietteessä useasta kohtaa prosessia. Sekä vesi- että kiinteästä faasista löytyi myskejä, erityisesti polysyklisiä HHCB:tä ja AHTN:ä. Myös kahta nitromyskiä havaittiin, mutta pieninä pitoisuuksina polysyklisiin verrattuna. Tutkimuksessa vahvistui oletus, jonka mukaan polysykliset myskit mitä todennäköisimmin akkumuloituvat lietteeseen ja biomassaan niiden hydrofobisen luonteensa vuoksi. Noin 50 % myskien puhdistamolle tulevan jäteveden myskikonsentraatiosta pieneni käsittelyn aikana. UV-desinfioinnin ei havaittu pienentävän myskipitoisuuksia. Massataselaskelmien mukaan 3 % myskeistä poistui käsitellyn jäteveden kiintoaineeseen adsorboituneena, 73 % lietteen mukana ja 24 % jäi käsitellyn jäteveden vesifaasiin. (Yang J.-J. & Metcalfe C.D. 2006)

Kiinassa tutkittiin kolmen yhdyskuntapuhdistamon, kahden kosmetiikkateollisuuden puhdistamon ja yhden elintarviketeollisuuden lietteiden polysyklisen myskin (DPMI, ADBI, AHMI, HHCB, AHTN) pitoisuuksia. Yhdyskuntapuhdistamojen lietteistä löytyi kaikkia tutkituista myskeistä lukuun ottamatta yhtä myskiä yhdellä puhdistamoista. Kosmetiikkateollisuuden lietteistä toisessa oli selvästi suurimmat pitoisuudet kolmesta myskeistä. Elintarviketeollisuuden lietteissä oli selvästi alhaisimmat pitoisuudet myskejä. (Zeng et al. 2005)

Kolmen kanadalaisen ja viiden ruotsalaisen yhdyskuntajätevesipuhdistamon käsitellyn jäteveden synteettisten myskien pitoisuudet analysoitiin. Kaikissa näytteissä oli selvästi havaittavissa polysyklisiä myskejä HHCB ja AHTN sekä pieninä pitoisuuksina lähellä määritysrajaa myskejä ADBI ja AHMI. Nitromyskejä (myski-ketoni ja myski-ksyleeni) sen sijaan ei havaittu näytteissä lainkaan, mikä oli yllättävää, sillä niiden odotettiin alhaisimpien $\log K_{ow}$ -arvojen takia adsorboituvan polysyklisiä myskejä heikommin lietteeseen ja siten esiintyvän vesifaasissa. (Ricking et al. 2003)

Kahdella yhdysvaltalaisella puhdistamolla tutkittiin prosessiin tulevan, esiselkeytyksestä lähtevän ja käsitellyn jäteveden sekä lietteen polysyklisen myskiyhdisteiden pitoisuuksia. Tutkitut myskit olivat HHCB, AHTN ja HHCB-laktoni. Suurimmat pi-

toisuudet kaikkia em. yhdisteitä oli lietteessä. HHCB-konsentraatiot olivat vesifaasis- sa molemmilla puhdistamoilla 4,5 – 6 kertaa suuremmat kuin AHTN-konsentraatiot. (Reiner et al. 2007)

14.3

Näytteenotto

Puhdistamon vesilinjalta otettiin tutkimuksessa useasta kohdasta 1 vrk:n kokoomanäytteet siten, että automaattinen näytteenotin otti näytteen kerran tunnissa ottaen huomioon puhdistamon hydraulinen viipymäaika. Tutkimuksessa analysoitiin vesinäytteistä lääkeaineita, kosmetiikkavalmisteita sekä hormoneja. (Carballa et al. 2004)

Puhdistamon esiselkeytyksen sekä jälkiselkeytyksen jälkeen otettiin kokoomavesinäytteet, joita kerättiin virtaamapainotteisesti automaattisella näytteenottimella yhden viikon ajan tutkimuksessa, jossa analysoitiin lääkeaineiden ja hajusteiden pitoisuuksia. Toisella tutkimuksessa olleista puhdistamoista viikon näytteenotto toteutettiin kolme kertaa ja toisella kaksi kertaa. Näytteet jaettiin kolmeen erään (kaksi kahden vrk:n ja yksi kolmen vrk:n kokoomanäyte). Aerobisesta aktiivilietealtaasta otettiin kertalietenäytteitä. Näytteenotto tapahtui viikoilla, jolloin sademäärät eivät olleet merkittäviä. Näytteet säilytettiin 4 ° C lämpötilassa ja ne suodatettiin 12 h:n kuluessa näytteenotosta. (Joss et al. 2005)

Vuorokauden kokoomanäytteet puhdistamolle tulevasta ja sieltä lähtevästä jätevedestä kerättiin lasiastioihin. Vesinäytteistä analysoitiin tutkimuksessa lääkeaineiden konsentraatioita. Astiat oli pesty huumalla vedellä, huuhdeltu tislattulla vedellä sekä asetonilla ja kuivattu uunissa 250 ° C lämpötilassa 8 h ajan. Jätevesinäytteet säilöttiin pakastettuina – 18 ° C lämpötilassa ja samassa tutkimuksessa kerätty jokivesinäytteet 4 ° C:ssa. (Lindqvist et al. 2005)

12 puhdistamon tulevasta ja käsitellystä jätevedestä otettiin 24 h kokoomanäytteet, joiden lääkeainepitoisuuksia tutkittiin. Puhdistamolta, jolla on myös biologinen jälkisuodatin, otettiin kokoomanäyte myös ennen ko. suodatinta. Yhdeltä puhdistamolta otettiin kahden viikon aikana yhdeksän 24 h ja yksi 3 vrk:n kokoomanäytteet, jotta analysoitavien lääkeaineiden kuorman vaihtelusta saatiin tarkempaa tietoa. Näytteet säilytettiin pakastettuina (- 18 ° C) analyysiin asti. (Vieno et al. 2007)

Tutkimuksessa kerättiin kolmen puhdistamon sisään tulevasta sekä käsitellystä jätevedestä 24 h kokoomanäytteet lääkeainepitoisuuksien analysoimiseksi. Lisäksi em. puhdistamojen purkuvesistöinä toimivista kahdesta joesta kerättiin yhteensä viisi 1 l:n kantanäytettä. Kaikki näytteet säilytettiin pakastettuina (- 18 ° C) analyysiin asti. (Vieno et al. 2006)

24 h kokoomanäytteet otettiin sekä puhdistamolle tulevasta että käsitellystä jätevedestä. Vesinäytteitä, joista analysoitiin lääkeaineiden konsentraatioita, kerättiin 2,5 l tummiin lasipulloihin. Näytepullot säilytettiin 4 ° C:ssa yön yli näytteiden uuttoon asti. (Yu et al. 2006)

Viiden lääkeaineen pitoisuuksien analysoimiseksi kerättiin sekä esi- että jälkiselkeytyksen jälkeen jätevesinäyte neljänä peräkkäisenä vuorokautena kuuden tunnin välein 2 l ruskeaan lasiastiaan. Kierrätyslietteestä otettiin näyte kerran vuorokaudessa. Rinnakkaisnäytteet otettiin jokaisesta näytteenottopisteestä kahdesti. (Jones et al. 2007)

Antibioottipitoisuuksia tutkittiin seitsemän puhdistamon jätevesistä. Näytteet otettiin prosessin biologiseen osaan tulevasta ja siitä lähtevästä vedestä. Kolmella puhdistamosta otettiin 24 h virtaamapainotteiset kokoomanäytteet, muilla kantanäytteet. Vesinäytteet otettiin tummiin lasipulloihin, jotka säilytettiin 4 ° C:ssa analyysiin asti. (Karthikeyan & Meyer 2006)

Viideltä yhdyskuntajätevedenpuhdistamolta otettiin prosessiin tulevasta ja käsitelystä jätevedestä 24 h kokoomanäytteet, joista analysoitiin lääkeaineita. Näytteenotto toistettiin seitsemän eri kuukauden aikana. Näytteet kuljetettiin viileinä laboratorioon, jossa ne suodatettiin lasikuitusuodattimen läpi. Suodokset säilytettiin 5 ° C:ssa niiden uuttoon asti. (Nakada et al. 2006)

Kolmelta jätevedenpuhdistamolalta kerättiin kokoomanäytteet tulevasta jätevedestä sekä otettiin kertaanäytteitä eri yksikköoperaatioihin syötettävästä ja niistä poistuvasta jätevedestä. Näytteet, joiden estrogeenisten yhdisteiden pitoisuuksia tutkittiin, kerättiin 2,5 l tummiin lasipulloihin. Näytteet suodatettiin kolmen eri filtterin (2,7 µm, 0,7 µm ja 0,48 µm) läpi, minkä jälkeen ne säilytettiin 4 ° C:ssa yön yli näytteen esikäsittelyyn asti. (Al-Rifai et al. 2007)

24 h kokoomanäytteet lääkeaineiden, polysyklisen myskien sekä estrogeenien analysoimiseksi kerättiin kolmena peräkkäisenä arkipäivänä aktiivilietelaitosten tulevasta ja lähtevästä jätevedestä sekä ilmastettujen lammikoiden tulevasta jätevedestä hiekanpoistoyksikköoperaation jälkeen. Ilmastettujen lammikoiden käsitelystä jätevedestä otettiin kertaanäytteet. Hydraulista viipymäaika ei otettu huomioon näytteitä otettaessa. Kokoomanäytteet otettiin automaattisin näytteenottimin siten, että 350 ml näyte kerättiin 30 min välein. Näytteet kerättiin 20 l ruostumattomasta teräksestä valmistettuihin 20 l kanistereihin, jotka oli puhdistettu Contrad 70 -liuottimella ja huuhdeltu käänteisosmoosimenetelmällä puhdistetulla vedellä sekä metanolilla. Näytteet vietiin laboratorioon jäähauteessa viiden tunnin sisällä näytteenotosta. (Lishman et al. 2006)

14 yhdyskuntajätevedenpuhdistamon käsitelystä jätevedestä kerättiin näytteet lääkeaineiden, hormonien, kosmetiikkavalmisteiden sekä palonestoaineen analysoimiseksi. Näytteet otettiin normaalien operaatio-olosuhteiden vallitessa puhdistettuihin tummiin lasiastioihin. Näyteastiat pidettiin jäähauteessa kuljetettaessa laboratorioon ja ne pidettiin siellä 4 ° C:ssa uuttoon asti. Näytteiden pH säädettiin arvoon 2 rikkihapolla. (Kim et al. 2007)

Myskiyhdisteitä analysoitaessa on näytteenottoon käytettävä välineistö puhdistettava pohjoismaisen ohjeistuksen mukaan seuraavasti: huuhtelu kolme kertaa asetonilla, kolme kertaa n-pentaanilla ja tämän jälkeen normaali puhdistus. Lasi- ja metallivälineet on lämmitettävä kaksi tuntia 450 ° C:ssa, Teflon-välineet 12 tuntia 200 ° C:ssa. Kontaktit polymeerivälineistön kanssa tulisi pitää minimissä ja rajattuna Teflon- ja Nylon-välineisiin. Lietenäyte tulee kerätä tuoreena, tunnin sisällä vedenpoistosta/stabiloinnista normaalin sääperiodin jälkeen. Noin 500 g lietettä kerätään lasiastiaan tai Rilsan-pussiin ja näyte säilytetään 0 - 4 ° C:ssa pimeässä analyysiin asti. Näyte tulee toimittaa laboratorioon 24 h sisällä (Mogensén et al. 2004)

Jätevesinäytteet synteettisten myskien analysoimiseksi otettiin puhdistamolalle tulevasta vedestä, esiselkeytyksen jälkeen, jälkiselkeytyksen jälkeen sekä UV-desinfiointin jälkeen. Liete-/biomassanäytteet kerättiin primäärilietteestä, palautuslietteestä sekä mädätetystä lietteestä. Näytteet otettiin kolmen viikonloppuvuorokauden aikana teollisuusjätevesien vaikutusten minimoimiseksi. Vesinäytteistä kerättiin kokoomanäytteet ja liete-/biomassanäytteistä kertaanäytteet. Vesinäytteet kerättiin liuottimella pestyihin tummiin lasipulloihin, jotka säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa ilman säilöntäainetta analyysiin asti. Analyysi tapahtui aina 24 h sisällä näytteenotosta. Lietenäytteet laitettiin liuottimella pestyihin lasipurkkeihin, jotka säilytettiin pakastettuina uuttoon asti. (Yang J.-J. & Metcalfe C.D. 2006)

Tutkimuksessa, jossa käsitellyn yhdyskuntajäteveden PPCP-yhdisteiden vaikutusta kaloihin tutkittiin, kerättiin kolme kertaanäytettä lähtevästä jätevedestä 60 l muovisäiliöihin. Säiliöt reunustettiin PE-pusseilla ja niitä säilytettiin 4 ° C:ssa pimeässä kuljetuksen ajan. (Gangé et al. 2006)

PPCP-yhdisteiden analysoimiseksi otettiin hiekanpoistoyksikköoperaatiosta ja jälkiselkeytysaltaasta lähtevästä jätevedestä 24 h virtaamapainotteiset kokoomanäyt-

teet. Näytteet säilytettiin 4 ° C:ssa. Näytteet otettiin samanaikaisesti eikä hydraulista viipymääikaa otettu huomioon. Näytteet suodatettiin lasikuitufiltterin (< 1 µm) läpi ennen analyysijä. (Ternes et al. 2007)

24 h kokoomanäytteet kerättiin neljänä peräkkäisenä vuorokautena kahdelle puhdistamolle tulevasta, esiselkeytetystä ja koko prosessin läpi menneestä käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä myskiyhdisteiden analysoimiseksi. Näytteet kerättiin 500 ml PP-pulloihin. Vesinäytteet säilytettiin pakastettuina (- 20 ° C) ja lietenäytteet 4 ° C:ssa analyysin asti. (Reiner et al. 2007)

Polysyklisiä myskiyhdisteitä tutkittiin erilaisista puhdistamolietteistä. Valtaosasta lietteistä otettiin rinnakkaisnäytteet. Näytteet säilytettiin pakastettuina (- 20 ° C). (Zeng et al. 2005)

Tutkittaessa myskiyhdisteitä käsitellystä jätevedestä usealla eri puhdistamolla kokoomanäytteet otettiin noin 1 m veden pinnan alta. Osa vesinäytteistä säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa ja osa pakastettuina - 18 ° C:ssa. (Ricking et al. 2003)

15 Yhteenveto

Tietyn ajanjakson (yleisesti 24 h) mittaisen edustavan, homogeenisen kokoomanäytteen jätevesistä ja puhdistamolietteistä voi ottaa joko manuaalisesti ottamalla osanäytteet tietyn aikavälein tai automaattisilla näytteenottimilla, joilla kokoomanäyte voidaan koota myös virtaamapainotteisesti. Näytteenotto pyritään yleensä toteuttamaan kuivan sääjakson vallitessa, jotta sadevedet eivät laimentaisi analysoitavien yhdisteiden konsentraatioita ja siten vaikeuttaisi analyysseja.

Näytteenottoon käytettävät astiat ja muu laitteisto on puhdistettava huolella ennen näytteenottoa kontaminaation välttämiseksi. Rinnakkais- ja nollanäytteitä sekä referenssimateriaaleja on syytä käyttää ja nätteenottotapahtuma dokumentoitava esim. ISO-standardien suositusten mukaisesti virhemarginaalin pienentämiseksi. Näytteet säilytetään yhdiste- ja matriisikohtaisesti tietyssä lämpötilassa valolta suojattuina niiden esikäsittelyyn ja analyysiin asti. Pääsääntöisesti vesinäytteet säilytetään viileässä (4 ° C) ja lietenäytteet pakastettuina (n. - 18 ° C), mutta tähän on poikkeuksia yhdisteryhmäkohtaisesti.

Valtaosa selvityksessä olevien yhdisteiden näytteistä suositellaan kerättävän lasiastioihin. Poikkeuksena tähän ovat PFAS-yhdisteet, joiden näytteenotossa vallitseva trendi on käyttää polypropyleeni- tai polyetyleeniasioita, koska PFAS-yhdisteet ovat erittäin pinta-aktiivisia ja voivat adsorboitua lasin pinnalle. PFAS-yhdisteiden näytteenotossa ja analysoinnissa tulee myös välttää fluoropolymeereistä kuten Teflonista valmistettuja esineitä.

Dioksiineja ja PCB-yhdisteitä on tutkimuksissa analysoitu pääasiassa lietteistä. Vesinäytteiden PCB-pitoisuudet ovat referoiduissa tutkimuksissa pieniä tai alle määritysrajan. Lietteiden PCB-pitoisuudet vaihtelivat runsaasti, mutta olivat pääosin alle suositusrajojen. Valtaosassa tutkimuksista lietenäytteet otettiin lasiastioihin ja säilytettiin valolta suojattuina 4 ° C lämpötilassa.

PBDE-yhdisteitä on viime vuosina määritetty niin vesifaasista kuin lietteestäkin, vaikka mm. Simple Treat –mallien mukaan puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämistä PBDE-yhdisteistä 93 % sitoutuu lietteeseen. Myös kokeelliset tutkimustulokset osoittavat ko. yhdisteiden voimakkaan sitoutumisen lietteeseen. Eri analysoiduista kongeneereista 47, 99 ja 209 olivat yleisimmin lietteistä havaittuja. Kaikki PBDE-analyysseihin tarkoitetut vesinäytteet referoiduissa tutkimuksissa otettiin (tummiin) lasiastioihin ja säilytettiin 4 ° C:ssa. Myös lietenäytteet kerättiin lasisiin astioihin ja ne säilytettiin joko 4 ° C:ssa tai pakastettuina.

Tutkimuksissa on todettu HBCDD-yhdisteiden sitoutuvan hydrofobisuutensa vuoksi jätevedenpuhdistamoilla voimakkaasti kiinteisiin partikkeleihin. Simple Treat –mallin mukaan 79 % puhdistamolle tulevassa vedessä olevasta HBCDD:sta sitoutuu lietteeseen ja loput 21 % on käsitellyssä jätevedessä. Näytteenotosta ei referoiduissa artikkeleissa ole runsaasti kuvauksia, mutta näytteet tulee säilyttää valolta suojattuihin ja lasiastiat soveltuvat näytteenottoon. Lietenäytteitä on kehoitettu säilyttämään 4 ° C:ssa, mutta yhdessä referoiduista tutkimuksista ne on pakastettu.

Perfluoratut PFAS-yhdisteet ovat ominaisuuksiltaan hyvin pinta-aktiivisia joutuessa niiden lipo- ja hydrofobisuudesta. PFAS-yhdisteitä analysoitiin referoiduissa tutkimuksissa sekä jätevedestä että lietteestä. Käsitellyssä jätevedessä em. yhdisteitä havaittiin olevan sekä vesifaasissa että kiintoaineessa. Simple Treat -mallin avulla on arvioitu 28 % puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämästä PFOS:sta sitoutuvan lietteeseen ja 72 % päätyvän käsitellyn jäteveden mukana purkuvesistöön. Näytteenotossa ei tule manuaalien ja tutkimusten mukaan käyttää lasia tai fuoropolymeereja sisältäviä astioita tai työvälineitä PFAS-yhdisteiden pinta-aktiivisuuden vuoksi ja kontaminaation riskin minimoimiseksi. Pohjoismaisessa manuaalissa suositellaan näytteenottoastioiden materiaaliksi polyetyleniä, mutta valtaosassa referoiduissa tutkimuksista astiamateriaali on ollut polypropyleeni. Manuaalissa suositellaan säilyttämään vesinäytteet 4 °C:ssa kuten myös useimmissa tutkimuksissa tehtiin.

Useissa tutkimuksissa analysoitiin jätevesistä tai puhdistamolietteestä 16 ns. EPA PAH-yhdistettä. Suomessa usealla puhdistamolla tehdyssä tutkimuksessa todettiin, ettei käsitellyissä jätevesissä tyypillisesti ollut PAH-yhdisteitä. Yleisimmät PAH-yhdisteet puhdistamoille tulevassa jätevedessä sekä lietteissä olivat em. tutkimuksessa naftaleeni, fenandreeni, fluoranteeni ja pyreeni. Vesinäytteet referoiduissa tutkimuksissa kerättiin tummiin lasiastioihin, jotka pääsääntöisesti säilytettiin 4 ° C:ssa. Lietenäytteitä säilytettiin joko 4 ° C:ssa tai pakastettuina.

Ftalaattien, erityisesti DEHP:n, todettiin useassa artikkelissa olevan puhdistamolle tulevassa sekä käsitellyssä jätevedessä sitoutuneena kiintoaineeseen. Simple Treat -mallien mukaan puhdistamoilla DEHP:sta 78 % sitoutuu lietteeseen, 15 % hajoaa ja 7 % jää käsiteltyyn jäteveteen. DBP:sta ja BBP:sta kolmannes sitoutuu mallien mukaan lietteeseen, 57 - 58 % hajoaa käsittelyn aikana ja 9 % on jäljellä käsitellyssä jätevedessä. Sekä vesi- että lietenäytteet kerättiin referoiduissa tutkimuksissa lasiastioihin, jotka säilytettiin joko 4 ° C:ssa tai pakastettuina.

Simple Treat –mallien perusteella uhdistamolle tulevan jäteveden sisältämistä SCCP- ja MCCP-yhdisteistä 93 % sitoutuu lietteeseen ja 7 % jää käsiteltyyn jäteveeteen. Em. yhdisteitä on analysoitu tutkimuksissa sekä vedestä että lietteistä. Referoiduissa tutkimuksissa käytettiin lasi- sekä HDPE-astioita. Vain yhdessä tutkimuksista on mainittu näytteensäilytyslämpötila, joka oli 4 ° C.

PCN-yhdisteiden pitoisuuksista jätevedenpuhdistamoilla ei ole runsaasti tutkimustietoa saatavilla. Tutkimuksessa, jossa PCN-pitoisuuksia tutkittiin lietteistä, otettiin näyte HDPE-säiliöön, jota säilytettiin 4 ° C:ssa. Näytteen sisältämä kiintoaine puolestaan säilytettiin lasiastiassa pakastettuna.

Puhdistamoille tulevassa jätevedessä hydrofiilinen HBCDD on enimmäkseen vesifaasisissa. Simple Treat -mallien mukaan puhdistamoilla 81 - 92 % sitoutuu lietteeseen ja 7 – 19 % jää käsiteltyyn jäteveteen. Lietenäytteet tulee säilyttää pimeässä ja 4 ° C:n lämpötilassa.

Lääke- ja kosmetiikka-aineiden (PPCP) pitoisuuksia ja jakautumista jäteveden-puhdistamoilla on tutkittu runsaasti viime vuosina. Hajusteina käytetyt synteettiset myskit ovat tutkituimpia kosmetiikka-aineista ja niiden todetaan useassa tutkimuksessa sitoutuvan puhdistamoilla pääosin lietteeseen. Lääkeaineiden jakautuminen puhdistamoilla on hyvin ainekohtaista. Suomessa on tutkittu jonkin verran lääkkeiden pitoisuuksia puhdistamoilla, ja ibuprofeinin pitoisuus on lääkeaineista suurin. Näytteet otettiin referoiduissa tutkimuksissa pääasiassa tummiin lasiastioihin. Niiden säilytys tapahtui joko 4 ° C:ssa tai pakastettuina.

Taulukkoon 8 on koottu ehdotus siitä, mistä matriiseista yhdyskuntajäteveden-puhdistamoilla on tarkoituksenmukaista ottaa näytteitä. Esimerkiksi käsitelystä jätevedestä ei aina ole tarpeen ottaa näytettä, jos sen tietyn aineen pitoisuuden pysy-tyy arvioimaan lietteen pitoisuuden ja käsitellyn jäteveden kiintoainepitoisuuden perusteella.

Taulukko 8. Ehdotus eri analyttisten ryhmien näytteenottomatriiseiksi yhdyskuntajäteveden-puhdistamolla (Tu puhdistamolle tuleva jätevesi, Lä puhdistamolta lähtevä jätevesi)

ANALYYTTINEN RYHMÄ	MATRIISIT	HUOMIOITAVAA
Dioksiinit ja PCBt (PCDD/F, PCB)	Liete, Tu	
Bromatut difenyylietterit (penta, octa, deca PBDE)	Liete, Tu	
Heksabromisyklododekaani (HBCDD)	Liete, Tu	
Organotinat (TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT)	Liete, Tu, Lä	
Perfluoratut yhdisteet (PFOS, PFOA,)	Liete, Tu, Lä	Ei lasiastioita, ei Teflonia
Nonyyli- ja oktyylifenolit (NP, NPE, OP, OPE)	Liete, Tu, Lä,	
PAH-yhdisteet	Liete, Tu	
Ftalaatit (DEHP, DBP, BBP)	Liete, Tu, Lä	Ei pakastusta
Kloorialkaanit (SCCP (C10-13), MCCP (C14-17))	Liete, Tu	
Polyklooratut naftaleenit (PCN)	Liete, Tu	
Tetrabromibisfenoli A	Liete, Tu	
Lääkeaineet	Liete, Tu, Lä	
Kosmetiikka-aineet (myskit)	Liete, Tu	

16 Suosituksia näytteenottoon

Kokoomanäytteet jätevedestä olisi optimaalista ottaa automaattisilla näytteenottimilla virtaamapainotteisesti, mutta mikäli tähän ei ole mahdollisuutta, huolella suoritettu manuaalinen näytteenotto on myös hyvä vaihtoehto. Manuaalisen näytteenoton voi myös toteuttaa virtaamapainotteisesti, vaikka se tekee toimenpiteestä haastavamman. 24 h:n kokoomanäyte on riittävä ja käytännössä kohtuullisen helppo toteuttaa edustavan näytteen saamiseksi, mutta etenkin mikäli automaattisia näytteenottimia on käytettävissä, on suositeltavaa ottaa muutaman vrk:n kokoomanäytteet. Lietteestä kokoomanäyte on helpointa ottaa manuaalisesti. Manuaalisessa näytteenotossa osanäytteet voi ottaa esimerkiksi kolmen, neljän tai kuuden tunnin välein.

Jossain tutkimuksissa kokoomanäytteiden otto on aloitettu eri kohdista prosessia eri aikaan ottaen huomioon viipymäaika kussakin vaiheessa. Tämän tarkoituksena on ottaa esimerkiksi käsitelystä vedestä näyte, joka vastaa keskimäärin ajallisesti samaa vettä, josta tulevan veden kokoomanäyte on otettu. Tämä käytäntö vaikuttaa järkevältä etenkin pienemmillä puhdistamoilla, joiden käsiteltävän veden laatu vaihtelee selvästi. Lietenäytteiden kohdalla sen sijaan ko. käytäntö ei vaikuta tarkoituksenmukaiselta eikä kätevältä, sillä viipymäaika lietteen mädätyksessä on usein vähintään 20 vrk:ta.

Näytteenotto tulee suorittaa tavanomaisen sääjakson jälkeen, koska esimerkiksi runsaan sateen laimentamissa jätevesissä tutkittavien yhdisteiden pitoisuudet ovat pienempiä ja siten hankalammin analysoitavissa. Näytteet on hyvä ottaa keskellä viikkoa, sillä viikonlopun aikana mm. suuresta osasta teollisuudesta ei tule niiden tavanomaisia vesipäästöjä.

Puhdistamolle tulevasta jätevedestä näyte kannattaa ottaa joko väljän tai hiekkanerotuksen jälkeen. Käsitelystä jätevedestä näyte tulee ottaa mahdollisimman läheltä paikkaa, josta vesi johdetaan purkuvesistöön. Vesinäytteiden suhteen oleellista on ottaa ne paikasta, jossa vesi sekoittuu riittävän hyvin. Niitä ei tule ottaa liian läheltä altaan tai kanavan pohjaa eikä veden pintaa, jotta näyte olisi edustava. Käsitelystä lietteestä näytteet tulee ottaa välittömästi vedenpoiston (esim. suotonauhapuristin) jälkeen, jotta ne ovat edustavia ja riittävän tuoreita. On myös puhdistamokohtaista, mistä edustavat näytteet saadaan kätevästi otettua, ja aiheesta kannattaa konsultoida puhdistamoiden näytteenotosta vastaavien henkilöiden kanssa.

Jotta saataisiin riittävän kattavan kuvan tutkittavien aineryhmien pitoisuuksista Suomen jätevedenpuhdistamoilla, on tarpeen ottaa näytteitä useailta puhdistamoilta. Puhdistamoja tulisi ottaa selvitykseen mukaan vähintään neljä, jotka poikkeavat riittävästi toisistaan mm. maantieteellisen sijaintinsa, kokonsa ja käsittelyprosessin kehittyneisyyden suhteen. Puhdistamojen tulee kuitenkin olla suhteellisen tyypillisiä koko Suomen vesihuoltokenttä huomioiden tai virtaamaltaan riittävän suuria, jotta ne yksittäisinä ovat merkittäviä Suomen mittakaavassa. Yhden tutkimukseen mukaan otettavan on syytä olla jompikumpi pääkaupunkiseudun suurista puhdistamoista.

Näytteet tulee ottaa PFAS-näytteitä lukuun ottamatta tummasta lasista valmistettuihin astioihin ja mielellään säilyttää niitä analyysiin tai näytteen esikäsittelyyn asti

samoissa astioissa. PFAS-näytteet kerätään PP- tai PE-astioihin eikä niiden käsitelyssä tule käyttää fluoropolymeerejä sisältäviä välineitä. Mahdollisesti tarpeen on käyttää esimerkiksi HDPE:sta valmistettuja astioita. Vesinäytteet tulee säilyttää noin 4 ° C:n lämpötilassa ja valolta suojattuina kokoomanäytteenoton ja laboratorioon kuljetuksen ajan. Lietenäytteiden kohdalla referoiduissa tutkimuksissa on käytäntönä ollut säilyttää näytteet valolta suojattuina joko 4 ° C:ssa tai pakastettuina. Näytteet on hyvä saada esikäsittelyyn 24 h sisällä niiden otosta ellei niitä säilytetä pakastettuina.

Tarvittava näytemäärä riippuu pitkälti käytetystä analyysimenetelmästä, sen määritysrajasta ja näytteiden oletetusta analysoitavien yhdisteiden pitoisuusluokasta. Sen vuoksi kannattaa konsultoida näytteitä analysoivia laboratorioita arvioitaessa tarvittavaa näytteen määrää. Useissa referoiduissa tutkimuksissa on toki esitetty käytetyt näytteiden tilavuudet ja näytteenottomanuaaleissa sekä standardeissa on mainittu mm. tarvittavien näytteiden minimi-tilavuudet tai -massat. Jos näytteistä on mahdollisuus säilyttää pitempiä aikoja pakastettuina, voidaan ottaa myös varastoon siltä varalta, että joidenkin samojen tai muiden aineryhmien analysoinnille samoista näytteistä esiintyy myöhemmin tarvetta. Analyysimenetelmästä riippuu myös se, että tuleeko näyte esimerkiksi suodattaa ja säätää tiettyyn pH-arvoon ennen laboratorioon viemistä.

Näytteenotossa ja näytteen käsittelyssä mahdollisesti tapahtuvan kontaminaation vaikutuksen selvittämiseksi tulee valmistaa deionisoidusta vedestä ns. nollanäyte, jota käsitellään vastaavasti kuin varsinaisia näytteitäkin. Rinnakkaisnäytteitä on tarpeen käyttää mm. analyysi- ja esikäsittelymenetelmien tarkkuuden selvittämiseksi. Laboratorioissa, joissa analyysit teetetään, olisi hyvä olla käytössä laatu-järjestelmät. Referenssimateriaalien käytöllä saadaan myös lisätietoa analyysimenetelmien tarkkuudesta.

Näytteenoton analyysitulokseen aiheuttaman virhemarginaalin selvittämiseen, edustavaan näytteenottoon ja näytteenoton metrologian periaatteisiin liittyen löytyy myös metodeja, joihin on hyvä perehtyä, mikäli nämä aspektit katsotaan haitallisten aineiden ympäristöpitoisuuksien selvittämisessä tarkoituksenmukaisiksi (Heydon & Esbensen 2004, Minkkinen 2004, Petersen et al. 2005, Esbensen et al. 2006).

Lähteet

- Al-Rifai J.H., Gabelish C.L., Schäfer A.I. 2007. Occurance of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere*. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.04.069, article in press.
- Anderson T.D., MacRae J.D. 2006. Polybrominated diphenyl ethers in fish and wastewater samples from an area of the Penobscot River in Central Maine. *Chemosphere*, 62(), 1153-1160.
- Aparicio I., Santos J.L., Alonso E. 2007. Simultaneous sonication-assisted extraction, and determination by gas chromatography-mass spectrometry, of di-(2-ethylhexyl)phthalate, nonylphenol, nonylphenol ethoxylates and polychlorinated biphenyls in sludge from wastewater treatment plants. *Anal. Chim. Acta*, 584, 455-461.
- Anon. 2005a. Priority substance No. 5a. Diphenylether, pentabromo derivative (Pentabromodiphenylether). Common implementation strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS), Substance data sheet, Final version, Brysseli, 11 s.
- Anon. 2005b. Priority substance No. 5a. Diphenylether, octabromo derivative (Octabromodiphenylether). Common implementation strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS), Substance data sheet, Final version, Brysseli, 12 s.
- Anon. 2005c. Priority substance No. 5c. Diphenylether, decabromo derivative (Decabromodiphenylether). Common implementation strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS), Substance data sheet, Final version, Brysseli, 10 s.
- Anon. 2005d. Priority substance No. 30. Tributyltin compounds (TBT-ion). Common implementation strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS), Substance data sheet, Final version, Brysseli, 15 s.

- Anon. 2005e. Priority substance No. 24. 4-Nonylphenol (branched) and Nonylphenol. Common implementation strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS), Substance data sheet, Final version, Brysseli, 18 s.
- Anon. 2005f. Priority substance No. 28. Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs). Common implementation strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS), Substance data sheet, Final version, Brysseli, 28 s.
- Anon. 2005g. Priority substance No. 7. C₁₀₋₁₃-Chloralkanes. Common implementation strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS), Substance data sheet, Final version, Brysseli, 16 s.
- Arnold C.G., Berg M., Müller S.R., Dommann U., Schwarzenbach R., P. 1998. Determination of organotin compounds in water, sediments and sewage sludge using perdeuterated internal standards, accelerated solvent extraction and large-volume-injection GC/MS. *Anal. Chem.*, 70, 3094-3101.
- Bergqvist P.-A., Augulyte L., Jurjonienė V. 2006. PAH and PCB removal efficiencies in Umeå (Sweden) and Šiauliai (Lithuania) municipal wastewater treatment plants. *Wat. Air Soil Poll.*, 175, 291-303.
- Bernes C. 1998. Persistent organic pollutants. A Swedish view of an international problem. *Naturvårdsverket, Monitor* 16, Värnamo, 152 s.
- de Boer J., Wester P.G., van der Horst A., Leonards P.E.G. 2003. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution*, 122, 63-74.
- Boulanger B., Vargo J.D., Schnoor J.L., Hornbuckle K.C. 2005. Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product. *Environ. Sci. Technol.* 39(15), 5524-5530.
- Blanchard M., Teil M.J., Ollivon D., Legenti L., Chevreuil M. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). 2004. *Environ. Res.*, 95, 184-197.
- Blanco E., Casais M.C., Mejuto M.C., Cela R. 2006. Approaches for the simultaneous extraction of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, and related phenolic compounds from sewage sludge and sediment samples based on matrix solid-phase dispersion. *Anal. Chem.*, 78, 2772-2778.
- Brooke D., Footitt A., Nwaogu T.A. 2004. Environmental risk evaluation report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS). UK Environment Agency, 96 s.
- Busetti F., Heitz A., Cuomo M., Badoer S., Traverso P. 2006. Determination of sixteen polycyclic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. *J. Chromatogr. A*, 1102, 104-115.
- Cai Q.-Y., Mo C.-H., Wu Q.-H., Zeng Q.-Y., Katsoyiannis A. 2007. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. *Chemosphere*, 68, 1751-1762.
- Carbella M., Omil F., Lema J.M., Ljompert M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T. 2004. Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Wat. Res.*, 38, 2918-2926.
- Caremi M., Elviri L., Mangia A., Zagnoni I. 2003. Liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection for determination of octylphenol and nonylphenol in municipal wastewater at trace levels. *Chromatographia*, 57, 321-327.
- Charalabaki M., Psillakis E., Mantzavinos D., Kalogerakis N. 2005. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment plant effluents using hollow fibre liquid-phase microextraction. *Chemosphere*, 60, 690-698.
- Christensen J.H., Groth B.S., Vikelsøe J., Vorkamp K. 2003. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sewage sludge and wastewater – Method development and validation. National Environmental Research Institute, NERI Technical Report No. 481, 28 s.
- Clara M., Scharf S., Scheffknecht C., Gans O. 2007. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. *Wat. Res.*, doi:10.1016/j.watres.2007.06.027, article in press.
- Covaci A., Cerecke A.C., Law R.J., Voorspoels S., Kohler M., Heeb N.V., Leslie H., Allchin C.R., de Boer J. 2006. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3679-3688.
- Dai J., Xu M., Chen J., Yang X., Ke Z. 2007. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere*, 66, 353-361.
- Eljarrat E., Barceló D. 2004. Sample handling and analysis of brominated flame retardants in soil and sludge samples. *Trends Anal. Chem.*, 23, 727-736.
- EU-RAR 2006. European Union Risk assessment on hexabromocyclododecane. Draft October 2005. European Union Risk assessment report 58, European Chemicals Bureau, 356 s.
- EU-RAR 2004a. European Union Risk assessment on Dibutyl phthalate. Final report with addendum 2004. European Union Risk assessment report 29, European Chemicals Bureau, 139 s.
- EU-RAR 2004b. European Union Risk assessment on Benzyl butyl phthalate. Draft, November 2004. European Chemicals Bureau.
- EU-RAR 2002a. European Union Risk assessment on bis(pentabromophenyl) ether. Final report. European Union Risk assessment report 17, European Chemicals Bureau, 279 s.
- EU-RAR 2002b. European Union Risk assessment on 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol. Final report. European Union Risk assessment report 10, European Chemicals Bureau, 227 s.
- EU-RAR 2002c. European Union Risk Assessment on alkanes, C₁₄₋₁₇ chloro. Draft August 2002.

- EU-RAR 2001. European Union Risk assessment on bis(2-ethylhexyl)phthalate. Consolidated final report. European Chemicals Bureau, 380 s.
- EU-RAR 1999. European Union Risk Assessment on alkanes, C₁₀₋₁₃, chloro. Final report.
- Esbensen K.H., Friis-Petersen H.H., Petersen L., Holm-Nielsen J.B., Mortensen P.P. 2006. Representative process sampling - in practice: Variographic analysis and estimation of total sampling errors (TSE). Chemom. Int. Lab. Sys., doi:10.1016/j.chemolab.2006.09.011, article in press.
- Faladysz J., Strandberg B. 2004. Persistent organochlorine compounds in sludge and sediments from the Gdańsk region, Baltic sea. Polish J. Environ. Stud., 13, 133-138.
- Fent K. 1996. Organotin in municipal wastewater and sewage sludge: Contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. Sci. Tot. Environ., 185, 151-159.
- Fjeld E., Schlabach M., Berge J.A., Green N., Eggen T., Snilsberg P., Vogelsang C., Rognerud S., Kjellberg G., Enge E.K., Dye C.A., Gundersen H. 2005. Kartlegging av utvalgte nye organiske miljøgifter 2004. Bromerte flammehemmere, perfluoralkylstoffer, irgarol, diuron, BHT og dicofol. SFT Statens forurensningstilsyn, TA-2096/2005, 97 + 6 s.
- Gangé F., Blaise C., André C. 2006. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. Ecotoxicol. Environ. Saf., 64, 329-336.
- Gatidou G., Thomaidis N.S., Stasinakis A.S., Lekkas T.D. 2007. Simultaneous determination of endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. J. Chromatogr. A., 1138, 32-41.
- Ghanem A., Bados P., Estuán A.R., de Alencastro L.F., Taibi S., Einhorn J., Mougin C. 2007. Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. Chemosphere, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.022
- González-Barreiro C., Martínez-Garballo E., Sitka A., Scharf S., Gans O. 2006. Method optimization for determination of selected perfluorinated alkylated substances in water samples. Anal. Bioanal. Chem., 386, 2123-2132, article in press.
- Haglund P., Olofsson U. 2006. Miljöövervakning av slam. Redovisning av resultat från 2004 och 2005 års provtagningar. Umeå Universitet, 28 s.
- Heydorn K., Esbensen K. 2004. Sampling and metrology. Accred. Qual. Assur., 9, 391-396.
- Hildebrandt A., Lacorte S., Barceló D. 2006. Sampling of water, soil and sediment to trace organic pollutants at a river-basin scale. Anal. Bioanal. Chem., 386, 1075-1088.
- Iino F., Takasuga T., Senthilkumar K., Nakamura N., Nakanishi J. 2005. Risk assessment of short-chain chlorinated paraffins in Japan based on the first market basket study and species sensitivity distributions. Environ. Sci. Technol., 39, 859-866.
- ISO. 1997. ISO 5667: Water quality – Sampling. Part 13: Guidance on sampling of sludges from sewage and water treatment works. International Organization for Standardization, Geneva, 26 s.
- ISO. 1992. ISO 5667: Water quality – Sampling. Part 10: Guidance on sampling of waste waters. International Organization for Standardization, Geneva, 10 s.
- ISO. 1980. ISO 5667: Water quality – Sampling. Part 1: Guidance on the design of sampling programmes. International Organization for Standardization, Geneva, 13 s.
- Jones O.A.H., Voulvoulis N., Lester J.N. 2007. The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilizing activated sludge treatment. Environ. Poll., 145, 738-744.
- Jones-Lepp T.L., Stevens R. 2007. Pharmaceuticals and personal care products in biosolids/sewage sludge: the interface between analytical chemistry and regulation. Anal. Bioanal. Chem., 387, 1173-1183.
- Joss A., Keller E., Alder A.C., Göbel A., McArdell C.S., Ternes T., Siegrist H. 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. Wat. Res., 39, 3139-3152.
- Järnberg U., Fridén U., Haglund M., Johansson C., Nilsson M.-L. 2005. Screening av klorparaffiner I den Svenska miljön. Uppdrag för Naturvårdsverket 2003-2004, Miljöövervakningsprogrammet avtal 2190210, 14 s.
- Kallenborn R., Berger U., Järnberg U. 2004. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. Nordic Council of Ministers, TemaNord 2004:552, 114 s.
- Karthikeyan K.G., Meyer M.T. 2006. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. Sci. Tot. Environ., 361, 196-207.
- Katsoyiannis A., Samara C. 2007. Comparison of active and passive sampling for the determination of persistent organic pollutants (POPs) in sewage treatment plants. Chemosphere, 67, 1375-1382.
- Katsoyiannis A., Samara C. 2005. Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: Fate and mass balance. Environ. Res., 97, 245-257.
- Katsoyiannis A., Samara C. 2004. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: Occurrence and removal. Wat. Res., 38, 2685-2698.
- Katsoyiannis A., Zouboulis A., Samara C. 2006. Persistent organic pollutants (POPs) in the conventional activated sludge treatment process: Model predictions against experimental values. Chemosphere, 65, 1634-1641.
- Kim S.D., Cho J., Kim I.S., Vanderford B.J., Snyder S.A. 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters. Wat. Res., 41, 1013-1021.
- Korkki K. 2006. Perfluorattujen alkyylaineiden (PFAS) aiheuttamat ympäristöriskit Suomessa. Suomen ympäristö 14/2006, Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 79 s.
- Koskinen P., Silvo K., Mehtonen J., Ruoppa M., Hyytiä H., Silander S., Sokka L. 2005. Esiselvitys tiettyjen haitallisten orgaanisten aineiden päästöistä. Suomen ympäristö 810, Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 84 s.

- Law R.J., Allchin C.R., de Boer J., Covaci A., Herzke D., Lepom P., Morris S., Tronczynski J., de Wit C.A. 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere*, 64, 187-208.
- Lemière B. A practical guide for sampling of wastewater. Teoksessa Lääne A., Heinonen P. (toim.). 2005. Sampling: Presentations of three training seminars about Quality Assurance (QA), Biological methods of Water Framework Directive and Waste water sampling techniques. Suomen ympäristökeskuksen moniste 328, Helsinki, 127 s.
- Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L. 2005. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewage and in receiving waters. *Wat. Res.*, 39, 2219-2228.
- Lishman L., Smyth S.A., Sarafin K., Kleywegt S., Toito J., Peart T., Lee B., Servos M., Beland M., Seto P. 2006. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Sci. Tot. Environ.*, 367, 544-558.
- López-Jiménez F.J., Rubio S., Pérez-Bendito D. 2005. Determination of phthalate esters in sewage by hemimicelles-based solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 551, 142-149.
- Loyo-Rosales J.E., Rice C.P., Torrents A. 2007. Octyl and nonylphenol ethoxylates and carboxylates in wastewater in wastewater and sediments by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 68, 2118-2127.
- Manoli E., Samara C. 2007. The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculations and model predictions. *Environ. Pollut.*, doi:10.1016/j.envpol.2007.04.009, article in press.
- Mantis I., Voutsas D., Samara C. 2005. Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. *Ecotox. Environ. Safety*, 62, 397-407.
- Marttinen S.K., Kettunen R.H., Rintala J.A. 2003a. Occurrence and removal of organic pollutants in sewage and landfill leachates. *Sci. Tot. Environ.*, 301, 1-12.
- Marttinen S.K., Kettunen R.H., Sormunen K.M., Rintala J.A. 2003b. Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. *Wat. Res.*, 37, 1385-1393.
- Minkinen P. 2004. Practical applications of sampling theory. *Chemom. Int. Lab. Syst.*, 74, 85-94.
- Mogensen B.B., Pritzl G., Rastogi S., Glesne O., Hedlund B., Hirvi J.-P., Lundgren A., Sigurdsson A. 2004. Musk compounds in the Nordic environment. Nordic Council of Ministers, TemaNord 2004:503, 68 s.
- Morris S., Allchin C.R., Zegers B.N., Haftka J.J., Boon J.P., Belpaire C., Leonards P.E.G., van Leeuwen S.P.J., de Boer J. 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North sea estuaries and aquatic food webs. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5497-5504.
- Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H. 2006. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Wat. Res.*, 40, 3297-3303.
- Nikolaou A., Meric S., Fatta D. 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 1225-1234.
- North K.D. 2004. Tracking polybrominated diphenyl ether releases in a wastewater treatment plant effluent, Palo Alto, California. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4484-4488.
- Palmquist H., Hanaeus J. 2005. Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. *Sci. Tot. Environ.*, 348, 151-163.
- Pérez S., Guillamón M., Barceló D. 2001. Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants. *J. Chromatogr. A*, 938, 57-65.
- Petersen L., Minkinen P., Esbensen K.H. 2005. Representative sampling for reliable data analysis: Theory of sampling. *Chemom. Int. Lab. Syst.*, 77, 261-277.
- Polo M., Gómez-Noya G., Quintana J.B., Llopart M., García-Jares C., Cela R. 2004. Development of solid-phase microextraction gas chromatography/tandem mass spectrometry method for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in water samples. *Anal. Chem.*, 76, 1054-1062.
- Přibyllová P., Klánová J., Holoubek I. 2006. Screening of short- and medium-chain chlorinated paraffins in selected riverine sediments and sludge from the Czech Republic. *Environ. Pollut.*, 144, 248-254.
- Reiner J.L., Berset J.D., Kannan K. 2007. Mass flow of polycyclic musks in two wastewater treatment plants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 52, 451-457.
- Remberger M., Sternbeck J., Palm A., Kaj L., Strömberg K., Brorström-Lundén E. 2004. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden. *Chemosphere*, 54, 9-21.
- Ricking M., Scharzbauer J., Hellou J., Svenson A., Zitko V. 2003. Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden – first results. *Mar. Pol. Bull.*, 46, 410-417.
- Roslev P., Vorkamp K., Aarup J., Frederiksen K., Nielsen P.H. 2007. Degradation of phthalate esters in an activated sludge treatment plant. *Wat. Res.*, 41, 969-976.
- Rule K.L., Comber S.D.W., Ross D., Thornton A., Makropoulos C.K., Rautiu R. 2006. Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment – Trace organic Chemicals. *Chemosphere*, 63, 581-591.
- Sinclair E., Kannan K. 2006. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1408-1414.
- Snijlsberg P., Eggen T., Fjeld E., Schlabach M. 2005. Vundering av bromerte flammehemmere til Mjøsa fra deponier, kommunale renseanlegg og elver. SFT Statens forurensningstilsyn, Rapport nr. 65/05 – versjon 2, 59 s.
- de Souza Pereira M., Kuch B. 2005. Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere*, 60, 844-853.

- Sternbeck J., Remberger M., Kaj L., Strömberg K., Palm A., Brorström-Lundén E. 2001. HBCD i Sverige – Screening av ett bromerat flamskyddsmedel. IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Rapport B1434, 39 s.
- Stevens J., Green N.J.L., Jones K.J. 2001. Survey of PCDD/Fs and non-*ortho* PCBs in UK sewage sludges. *Chemosphere*, 44, 1455-1462.
- Stevens J.L., Northcott G.L., Stern G.A., Tomy G.T., Jones C.J. 2003. PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks and polychlorinated *n*-alkanes in U.K. sewage sludge: Survey results and implications. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 462-467.
- Strand J., Bossi R., Sortkjær O., Landkildehus F., Larsen M.M. 2007. PFAS og organotinforbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø. National Environmental Research Institute, NERI Technical Report No. 608, 49 s.
- Stuer-Lauridsen F., Birkved M. 2000. Nye metoder til overvågning af miljøfremmede stoffer i vandmiljøet. Miljøstyrelsen, Miljø- og Energiministeriet, Miljøprojekt Nr. 542, 77 s.
- Tanaka S., Fujii S., Lien N.P.H., Nozoe M., Fukagawa H., Wirojanagud W., Anton A., Lindström G. 2006. A simple pre-treatment procedure in PFOS and PFOA water analysis and its application in several countries. *Organoh. Comp.*, 68, 527-530.
- Ternes T.A., Bonerz M., Herrmann N., Teiser B., Andersen H.R. 2007. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66, 894-904.
- Ternes T.A., Janex-Habibi M.-L., Knacker T., Kreuzinger N., Siegrist H. 2004. Assessment of technologies for the removal of pharmaceutical and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect water reuse. Poseidon. detailed report to the overall project duration: January 1st, 2001 – June 30th, 2004. <http://www.eu-poseidon.com/>, 58 s.
- Thomaidis N.S., Stasinakis A.S., Gatidou G., Morabito R., Massanisso P., Lekkas T.D. 2007. Occurrence of organotin compounds in the aquatic environment of Greece. *Water Air Soil Pollut.*, 181, 201-210.
- Thornton I., Butler D., Docx P., Hession M., Makropoulos C., McMullen M., Nieuwenhuijsen M., Pitman A., Rautiu R., Sawyer R., Smith S., White D. 2001. Pollutants in urban waste water and sewage sludge. Final report prepared by ICON, IC Consultants, London, for Directorate-General Environment, European Commission, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 244 (+ 27) s.
- Tseng C.-L., Liu L.-L., Chen C.-M., Ding W.-H. 2006. Analysis of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in water and biological tissue samples by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1105, 119-126.
- Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. 2007. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Wat. Res.*, 41, 1001-1012.
- Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. 2006. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in river using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *J. Chromatogr. A*, 1134, 101-111.
- Villar P., Callejón M., Alonso E., Jiménez J.C., Guiraúm A. 2006. Temporal evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from wastewater treatment plants: Comparison between PAHs and heavy metals. *Chemosphere*, 64, 535-541.
- Vogelsang C., Grung M., Jantsch T.G., Tollefsen K.E., Liltved H. 2006. Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Wat. Res.*, 40, 3559-3570.
- Voulvoulis N., Lester J.N. 2006. Fate of organotins in sewage sludge during anaerobic digestion. *Sci. Tot. Environ.*, 371, 373-382.
- Wang Y., Zhang Q., Lv J., Liu H., Li G., Jiang G. 2007. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants. *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.03.060, article in press.
- oldegiorgis A., Andersson J., Remberger M., Kaj L., Ekheden Y., Blom L., Brorström-Lundén E., Borgen A., Dye C., Schlabach M. 2006. Results from the Swedish national screening programme 2005. Sub-report 3: Perfluorinated alkylated substances. IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd., Report B1698, 46 s.
- Yang J.-J., Metcalfe C.D. 2006. Fate of synthetic musks in a domestic wastewater treatment plant and in an agricultural field amended with biosolids. *Sci. Tot. Environ.*, 363, 149-165.
- Ying G.-G., Williams B., Kookona R. 2002. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates – a review. *Environ. Int.*, 28, 215-226.
- Yu J.T., Bouwer E.J., Coelhan M. 2006. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agr. Water Mag.*, 86, 72-80.
- Zeng X., Sheng G., Xiong Y., Fu J. 2005. Determination of polycyclic musks in sewage sludge from Guangdong, China using GC-EI-MS. *Chemosphere*, 60, 817-823.
- Zhao X., Li J., Shi Y., Cai Y., Mou S., Jiang G. 2007. Determination of perfluorinated compounds in wastewater and river water samples by mixed hemimicelle-based solid-phase extraction before liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry detection. *J. Chromatogr. A*, doi: 10.1016/j.chroma.2007.02.093, article in press.
- Öberg K., Warman K., Öberg T. 2002. Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere*, 48, 805-809.
- Økland T.E., Wilhelmsen E., Solevåg Ø. 2005. A study of the priority substances of the Water Framework Directive – Monitoring and need for screening. SFT Statens forurensningstilsyn, TA-2140/2005, 105 s.

KUVAILOLEHTI

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus SYKE			Julkaisu-aika Kesäkuu 2008
Tekijä(t)	Henri Haimi ja Jaakko Mannio			
Julkaisun nimi	Haitallisten aineiden näytteenotto ja esiintyminen jätevedenpuhdistamoilla Kirjallisuusselvitys			
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 5/2008			
Julkaisun tema				
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetissä. www.ymparisto.fi/syke7julkaisut			
Tiivistelmä	<p>Yhdyskuntien jätevesissä on erilaisia hitaasti hajoavia biokertyviä orgaanisia haitallisia yhdisteitä. Näitä ei jäteveden käsittelyssä saada kokoaan poistettua vaan niitä päätyy purkuvesistöön käsitellyn jäteveden mukana tai ympäristöön käsittelyssä puhdistamolietteenä riippuen sen käyttökohteesta. Useat haitalliset yhdisteistä kertyvät ravintoketjussa ja ne voivat olla eliöille toksisia, karsinogeenisia tai hormonaalisia häiriöitä aiheuttavia. Tutkittaessa haitallisten aineiden pitoisuuksia puhdistamoilla eri matriiseissa tulee edustavaan näytteenottoon kiinnittää erityistä huomiota.</p> <p>Tässä kirjallisuustutkimuksessa on selvitetty seuraavien aineryhmien näytteenottoa puhdistamoilla: dioksiinit ja PCB-yhdisteet, bromatut difenyylietterit, heksabromisyklododekaani, organotinat, perfluoratut yhdisteet, nonyyli- ja oktyylifenolit, PAH-yhdisteet, ftalaatit, kloorialkaanit, tetrabromibisfenoli A sekä lääke- ja kosmetiikka-aineet. Myös tutkimustuloksia em. yhdisteiden pitoisuuksista jätevedenkäsittelylaitoksilla on referoitu.</p> <p>Tietyn ajanjakson mittaisen edustavan, homogeenisen kokoomanäytteen jätevedestä ja puhdistamolietteenä voi ottaa joko manuaalisesti ottamalla osanäytteet tietyin aikavälein tai automaattisilla näytteenottimilla, joilla kokoomanäyte voidaan koota virtaamapainotteisesti.</p> <p>Haitallisten yhdisteiden näytteiden suositellaan yleensä kerättävän lasiastioihin. Poikkeuksena tähän ovat PFAS-yhdisteet, joiden näytteenotossa käytetään polypropyleeni- tai polyetyleniastioita, koska PFAS-yhdisteet ovat erittäin pinta-aktiivisia ja voivat adsorboitua lasin pinnalle. PFAS-yhdisteiden näytteenotossa tulee myös välttää fluoropolymeereistä valmistettuja esineitä.</p> <p>Näytteet tulee säilyttää valolta suojattuina niiden esikäsittelyyn ja analyysiin asti. Pääsääntöisesti vesinäytteet säilytetään viileässä (4 °C) ja lietenäytteet pakastettuina (n. -18 °C), mutta tähän on poikkeuksia yhdisteryhmäkohtaisesti.</p>			
Asiasanat	POP-yhdisteet, haitalliset aineet, näytteenotto, jäteveden käsittely, liete			
Rahoittaja/ toimeksiantaja	Suomen ympäristökeskus SYKE			
	ISBN (nid.)	ISBN (PDF) 978-952-11-3040-3	ISSN (pain.)	ISSN (verkkoj.) 1796-1726
	Sivuja 57	Kieli suomi	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta (sis.alv 8 %) -
Julkaisun myynti/ jakaja	Julkaisu on saatavana vain internetissä: www.ymparisto.fi/syke/julkaisut			
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus SYKE, PI 140,00251 Helsinki			
Painopaikka ja -aika				

PRESENTATIONSBLAD

Utgivare	Finlands miljöcentral SYKE			Datum June 2008
Författare	Henri Haimi ja Jaakko Mannio			
Publikationens titel	Haitallisten aineiden näytteenotto ja esiintyminen jätevedenpuhdistamoilla Kirjallisuusselvitys (Provtagning och förekomst av skadliga ämnen i reningsverken – en litteraturoversikt)			
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 5/2008			
Publikationens tema				
Publikationens delar/andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig endast på internet: www.ymparisto.fi/syke/julkaisut			
Sammandrag	<p>Samhällenas avloppsvatten innehåller olika långsamt nedbrytbara bioackumulerande organiska skadliga föreningar. Dessa avlägsnas inte helt i avloppsvattenhanteringen, utan en del rinner ut i recipienten med det behandlade avloppsvattnet eller ut i miljön med behandlad avloppsslam, beroende på var detta använts. Flera av de skadliga ämnena anrikas i näringskedjan och de kan vara toxiska eller carcinogena för organismerna eller orsaka hormonala rubbningar. När man undersöker skadliga ämnens halter i reningsverken i olika matriser, bör man fästa särskild uppmärksamhet vid provtagningen.</p> <p>I denna litteraturstudie har vi utrett provtagningen av följande ämnesgrupper i reningsverken: dioxiner och PCB-föreningar, bromerade difenyletrar, hexabromcyklodekan, organiska tennföreningar, perfluorerade föreningar, nonyl- och oktylfenoler, PAH-föreningar, ftalater, kloralkaner, tetrabrombisfenol A samt beståndsdelar i läkemedel och kosmetik. Även undersökningsresultat om ovannämnda ämnens halter i reningsverken refereras.</p> <p>Ett homogent samlingsprov, som presenterar en viss tidsperiod, kan tas av avloppsvattnet och reningsslammet antingen manuellt genom att ta delproven med vissa intervaller, eller med automatiska provtagare, varvid samlingsprovet kan samlas med tyngdpunkt på vattenföringen.</p> <p>Att samla upp proven av skadliga ämnen i glaskärl är att rekommendera. Undantag är PFAS-föreningarna, som tas i polypropylen- eller polyetylenkärl, för PFAS-föreningarna är mycket ytaktiva och kan absorberas på glasets yta. Föremål av fluoropolymerer bör undvikas vid provtagningen av PFAS-föreningar.</p> <p>Proven bör bevaras skyddade för ljus ända tills de blir förbehandlade och analyserade. Huvudregeln är, att vattenprover förvaras i kallt (4° C) och slamproven djupfrysas (c. -18° C), men det finns undantag i de olika föreningsgrupperna.</p>			
Nyckelord	POP-föreningar, skadliga ämnen, provtagning, avloppsrening, avloppsvatten, slam			
Finansiär/uppdragsgivare	Finlands miljöcentral SYKE			
	ISBN (hft.)	ISBN (PDF) 978-952-11-3040-3	ISSN (print)	ISSN (online) 1796-1726
	Sidantal 57	Språk finska	Offentlighet Offentlig	Pris (inneh. moms 8 %) –
Beställningar/distribution	Publikationen finns tillgänglig endast på internet: www.ymparisto.fi/syke/julkaisu			
Förläggare	Finlands miljöcentral SYKE, PB 140, 00251 Helsingfors, Finland			
Tryckeri/tryckningsort och -år				

DOCUMENTATION PAGE

<i>Publisher</i>	Finnish Environment Institute SYKE			<i>Date</i> June 2008
<i>Author(s)</i>	Henri Haimi ja Jaakko Mannio			
<i>Title of publication</i>	Haitallisten aineiden näytteenotto ja esiintyminen jätevedenpuhdistamoilla Kirjallisuusselvitys (Sampling and occurrence of hazardous substances at wastewater treatment plants – a literature review)			
<i>Publication series and number</i>	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 5/2008			
<i>Theme of publication</i>				
<i>Parts of publication/ other project publications</i>	the publication is available only in the internet: www.ymparisto.fi/syke/julkaisut			
<i>Abstract</i>	<p>Different kinds of persistent and bioaccumulative organic hazardous substances can occur in urban wastewaters. Not all of such compounds are removed during wastewater treatment and thus they end up in surface waters to which the treated wastewater is led or to the environment through the application of treated sewage sludge. Many of the hazardous substances accumulate in the food chain and they can be toxic, carcinogenic or cause hormonal disturbances in organisms. Special attention should be paid to representative sampling when doing research on concentrations of hazardous substances in different matrices at sewage treatment plants (STP).</p> <p>In this literature research sampling of the following substance groups at STPs is reviewed: dioxins, PCB compounds, brominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane, organotins, perfluorinated compounds, nonyl- and octylphenols, PAH compounds, phthalates, chlorine alkanes, tetrabromobisphenol A, pharmaceuticals and personal care products. Results from literature about concentrations of the aforementioned compounds at STPs is also summarized.</p> <p>A representative homogenous composite wastewater or sewage sludge sample collected during a certain period of time can be taken either manually or automatically. A manual sample can be composed of several part samples taken at certain time intervals. With an automatic sampler a composite sample can be taken flow proportionally.</p> <p>Samples for hazardous substances are usually recommended to be taken in containers made of glass. Sampling of PFAS compounds is an exception to the general rule. Samples from which PFAS compounds are analyzed are recommended to be taken in containers made of polypropylene or polyethylene because PFAS compounds are very surface-active and can be adsorbed on glass. Also items made of fluoropolymers should be avoided when sampling PFAS compounds.</p> <p>The samples should be protected from light until pretreatment and analysis. Water samples are usually stored in a cool place (4 °C) and sludge samples are frozen (about -18 °C). For certain compounds there are exceptions to this rule.</p>			
<i>Keywords</i>	Persistent Organic Pollutants (POPs), hazardous substances, sampling, wastewater treatment, sludge			
<i>Financier/ commissioner</i>	Finnish Environment Institute SYKE			
	ISBN (pbk.) ---	ISBN (PDF) 978-952-11-3040-3	ISSN (print) -	ISSN (online) 1796-1726
	No. of pages 57	Language finnish	Restrictions public	Price (incl. tax 8 %)
<i>For sale at/ distributor</i>	The publication is available only in the internet: www.ymparisto.fi/syke/julkaisut			
<i>Financier of publication</i>	Finnish Environment Institute, P.O. Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland			
<i>Printing place and year</i>				



ISBN 978-952-11-3040-3(PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)